

19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

**11 N° de publication :**

**2 723 856**

21 N° d'enregistrement national : 95 10163

51 Int Cl<sup>6</sup> : B 01 D 69/08, 71/36, 67/00, 69/12/C 02 F 1/44

12

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 29.08.95.

(30) Priorité : 29.08.94 JP 20383094; 12.04.95 JP  
8705495

71 Demandeur(s) : TOYO BOSEKI KABUSHIKI KAISHA  
KABUSHIKI KAISHA — JP.

43 Date de la mise à disposition du public de la demande : 01.03.96 Bulletin 96/09.

**56) Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire : Ce dernier n'a pas été établi à la date de publication de la demande.**

**60 Références à d'autres documents nationaux apparentés :**

⑦2 Inventeur(s) : KUMANO ATSUO, OGURO HIROSHI  
et HAYASHI TAKAFUMI.

73 Titulaire(s) :

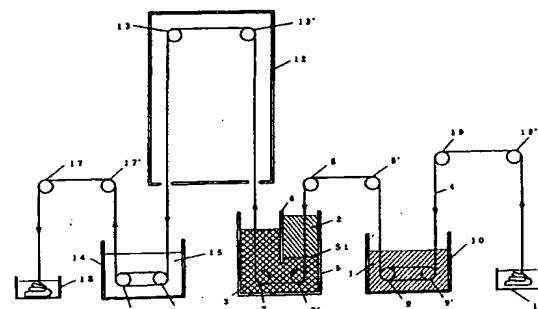
74 Mandataire : CABINET BEAU DE LOMENIE.

#### 54 MEMBRANE DE FIBRE CREUSE COMPOSITE ET PROCEDE POUR SA FABRICATION.

57 L'invention a pour objet une membrane de fibre creuse composite qui comprend une membrane de support de fibre creuse microporeuse et une couche ultramince polymère formée sur la surface extérieure de la membrane de support de fibre creuse microporeuse par polymérisation à l'interface et qui contient un composé fluoré organique.

L'invention propose également un procédé pour sa production dans lequel une membrane de support de fibre creuse microporeuse (4) est successivement mise en contact avec une première solution (1) et une seconde solution (2) intervenant dans la polymérisation, mais elle est en outre mise en contact avec un troisième liquide (3) qui est pratiquement immiscible avec la première solution (1) et/ou la seconde solution (2) et qui contient un composé fluoré organique avant et/ou après le contact avec la seconde solution (2).

Il devient ainsi possible de produire une membrane de fibre creuse composite présentant une excellente perméabilité et une excellente sélectivité de manière continue et stable.



FR 2723 856 - A1

Domaine de l'invention

La présente invention concerne une membrane de fibre creuse composite utile comme membrane d'osmose inverse ou membrane de nanofiltration pour la séparation sélective de composants d'un mélange liquide et plus particulièrement elle concerne une membrane de fibre creuse composite comprenant une membrane de fibre creuse microporeuse et une couche ultramince polymère de perméabilité sélective, qui est formée sur la surface extérieure de la membrane de support de fibre creuse microporeuse. La présente invention concerne en outre un procédé pour fabriquer la membrane de fibre creuse composite par formation d'une couche ultramince polymère sur la surface extérieure d'une membrane de support de fibre creuse microporeuse par polymérisation à l'interface. La membrane de fibre creuse composite ainsi obtenue peut atteindre la conversion efficace de l'eau de mer en eau douce, la désalinisation d'eau salée, la récupération de substances intéressantes dans des solutions aqueuses, le traitement des eaux résiduaires et la séparation d'impuretés de l'eau.

Antécédent de l'invention

Une technique pour produire une membrane composite par polymérisation à l'interface est bien connue des spécialistes. Par exemple, une membrane de support microporeuse est mise en contact successivement avec une première solution contenant un composé polyfonctionnel A comme monomère polymérisable et ensuite avec une seconde solution non miscible avec la première solution et qui contient un composé polyfonctionnel B comme autre monomère polymérisable, ce qui provoque une polymérisation à l'interface entre ces composés polyfonctionnels pour former une couche ultramince polymère sur la membrane de support microporeuse. Dans le cas de membranes plates, de nombreuses tentatives ont été faites pour produire des membranes d'osmose inverse par cette technique comme décrit dans les brevets US 3 744 642, 4 039 440, 4 259 183 et 4 277 344 et les demandes JP-A 147106/1980, JP-A 133282/1974 et JP-B 38522/1989.

Si la technique ci-dessus est appliquée à la surface extérieure d'une membrane de support de fibre creuse microporeuse sans modification, la membrane de support de fibre creuse microporeuse vient inévitablement en contact avec les rouleaux et autres moyens d'alimentation pendant et/ou juste après la formation de la couche ultramince polymère sur la surface extérieure de la membrane de support de fibre creuse microporeuse, ce qui provoque la séparation

ou l'endommagement de la couche ultramince polymère responsable de la présence de défauts de la membrane. Pour cette raison, il est impossible de produire une membrane de fibre creuse composite de haute performance ayant une couche mince uniforme sans aucun défaut de la membrane de manière stable et continue.

5 Dans le cas de membranes de fibres creuses composites, une technique perfectionnée pour le résoudre le problème ci-dessus est décrite dans le brevet US 4 980 061 et les demandes de brevets JP-A 95105/1987 et JP-A 87807/1985 c'est-à-dire une technique pour former une couche ultramince polymère sur la surface extérieure d'une membrane de support de fibre creuse microporeuse par 10 passage de celle-ci à travers l'interface liquide-liquide formé entre la première et la seconde solution. En outre, P.B. Report 81-167215 décrit une membrane de fibre creuse composite obtenue en plongeant et en faisant passer successivement une membrane de support de fibre creuse microporeuse à travers un bain contenant une solution aqueuse de pipérazine et ensuite à travers un bain contenant une 15 solution de chlorure d'acide dans le cyclohexane et un procédé pour sa production. La demande JP-2842/1990 décrit une membrane de fibre creuse composite ayant une couche mince de polyamide réticulé formée sur la surface d'une membrane de support de fibre creuse microporeuse. Comme procédé pour sa production, dans le cas où la couche mince est formée sur la surface extérieure d'une membrane de 20 support de fibre creuse microporeuse, la membrane de support de fibre creuse microporeuse est imprégnée par une solution d'une amine polyfonctionnelle, séchée à l'air et ensuite plongée dans une solution d'un chlorure d'acide polyfonctionnel. La demande JP-A 114246/1994 décrit un procédé de production dans lequel un bain muni d'une conduite ou d'une ouverture pour l'entrée et la 25 sortie d'une membrane de support de fibre creuse microporeuse est utilisé comme bain pour son immersion dans la seconde solution.

Dans le procédé classique pour produire une membrane de fibre creuse composite par polymérisation à l'interface (brevet 4 980 061, demandes JP-A 95105/1987 et JP-A 87807/1985), la technique ci-dessus pour former une 30 couche ultramince polymère sur la surface extérieure de la membrane de support de fibre creuse microporeuse par passage de celle-ci à travers l'interface liquide-liquide formé entre la première et la seconde solution permet d'introduire la membrane de support de fibre creuse composite dans l'étape subséquente telle qu'un traitement de séchage ou un traitement thermique pour la fixation de la 35 couche ultramince polymère à la membrane de support de fibre creuse microporeuse de telle manière que la couche ultramince polymère formée sur la

surface extérieure de la membrane de support de fibre creuse microporeuse soit maintenue hors de contact avec les rouleaux ou autres moyens d'alimentation pendant et/ou juste après sa formation. Cependant, du fait qu'une couche polymère de forme plane formée à l'interface liquide entre la première et la seconde solution 5 est simplement disposée sur la surface courbée de la membrane de support de fibre creuse microporeuse, une couche mince ne peut pas être formée de manière uniforme sur la surface extérieure de la membrane de support de fibre creuse microporeuse et la couche ultramince polymère a une adhérence diminuée sur la membrane de support de fibre creuse microporeuse. En outre, une étape de 10 séparation ou de séchage d'un excès de la première solution adhèrent à la membrane de support de fibre creuse microporeuse ne peut pas être introduite après l'immersion dans la première solution. Une partie de la couche ultramince polymère, qu'est formée à l'interface liquide-liquide entre les deux solutions ci-dessus mais n'est pas disposée sur la surface extérieure de la membrane de support 15 de fibre creuse microporeuse, a une épaisseur accrue au cours du temps et cette partie de la couche ultramince polymère peut souvent empêcher la formation d'une couche ultramince polymère sur la surface extérieure de la membrane de support de fibre creuse microporeuse. Il est donc difficile de former de manière continue une couche mince uniforme sur la surface extérieure de la membrane de support de 20 fibre creuse microporeuse. Dans les circonstances actuelles, ces problèmes empêchent la production d'une membrane de fibre creuse composite présentant une perméabilité et une sélectivité élevées.

Le procédé de production décrit dans PB Report 81-167215, dans lequel on plonge et on fait passer successivement une membrane de support de fibre creuse microporeuse à travers deux bains présente l'inconvénient suivant. 25 Bien que ce procédé ne soit pas nettement représenté par un dessin, on suppose que la couche mince est endommagée par les rouleaux ou autres moyens d'alimentation pendant et/ou juste après sa formation de manière semblable au cas des membranes planes décrites ci-dessus. En effet, on a trouvé une forte dispersion des données de 30 fonctionnement sur les membranes de fibres creuses composites obtenues par ce procédé et en particulier elles présentaient une faible sélectivité.

Le procédé de production décrit dans JP-2842/1990, dans lequel une membrane de support de fibre creuse microporeuse est plongée successivement dans une solution d'une amine polyfonctionnelle et ensuite dans une solution d'un 35 halogénure d'acide polyfonctionnel, possède un inconvénient semblable. Bien que ce procédé ne soit ni nettement représenté par un dessin, ni totalement compris,

une étape de séchage à l'air est simplement introduite entre les étapes d'immersion successives et il n'y a pratiquement pas de différence entre ce procédé et le cas de membranes planes décrits ci-dessus. En effet, on n'a obtenu qu'une membrane composite de fibre creuse de faibles possibilités. La raison de ceci semble être que 5 le même problème que ci-dessus peut se poser lorsque ce procédé est appliqué à une membrane de support de fibre creuse microporeuse continue.

La présente invention, pour résoudre ces problèmes de la technique antérieure, a pour objet de proposer une membrane de fibre creuse composite présentant des possibilités élevées de perméabilité et de sélectivité, obtenue en 10 formant une couche ultramince polymère uniforme sur la surface extérieure d'une membrane de support de fibre creuse microporeuse de manière continue et stable, ainsi qu'un procédé pour sa production.

#### Résumé de l'invention

15 Dans ces circonstances, les présents inventeurs ont effectué des recherches approfondies pour obtenir une membrane de fibres creuses composites de possibilités élevées. En conséquence, ils ont trouvé qu'une membrane de fibre creuse composite de possibilités élevées peut être obtenue si la membrane de fibre creuse composite contient un composé fluoré organique, réalisant ainsi l'objet ci-dessus.

20 En outre, ils ont trouvé les deux procédés suivants pour former une couche ultramince polymère uniforme, avec l'incorporation d'un composé organique fluoré, sur la surface extérieure d'une membrane de support de fibre creuse microporeuse de manière continue et stable, complétant ainsi la présente 25 invention.

Autrement dit, l'un est un procédé dans lequel une membrane de support de fibre creuse microporeuse est mise successivement en contact pratiquement verticalement avec une première solution, avec une seconde solution et ensuite avec un troisième liquide pratiquement immiscible avec la seconde 30 solution de sorte qu'une interface liquide-liquide peut être formée entre eux et qui contient un composé organique fluoré ; et l'autre est un procédé dans lequel une membrane de support de fibre creuse microporeuse est mise en contact successivement avec une première solution, avec un troisième liquide pratiquement immiscible avec la première solution de sorte qu'une interface 35 liquide-liquide peut être formée entre eux et qui contient un composé organique fluoré, et ensuite avec une seconde solution pratiquement immiscible avec le

troisième liquide de sorte qu'une interface liquide-liquide peut être formée entre eux. Avec l'utilisation de ces nouveaux procédés, il devient possible d'incorporer un composé organique fluoré dans la membrane de fibre creuse composite, de provoquer la polymérisation à l'interface seulement sur la surface extérieure d'une 5 membrane de support de fibre creuse microporeuse et d'envoyer la membrane de fibre creuse composite dans l'étape suivante telle que séchage, traitement thermique ou si nécessaire traitement alcalin, pour la fixation de la couche ultramince polymère à la membrane de support de fibre creuse microporeuse de telle manière que la couche ultramince polymère formée sur la surface extérieure 10 de la membrane de support microporeuse de fibres creuses soit maintenue hors de contact avec les rouleaux ou autres moyens d'alimentation pendant et/ou juste après sa formation.

En outre, ils ont trouvé que lorsqu'on utilise un troisième liquide pour enlever l'excès de la première solution adhérant à la surface extérieure d'une 15 membrane le support de fibre creuse microporeuse, on peut mettre la membrane de support de fibre creuse microporeuse successivement avec une seconde solution pour provoquer la polymérisation à l'interface, tout en réglant l'épaisseur de couche de la première solution sur la membrane de support de fibre creuse microporeuse, ce qui donne une membrane de fibre creuse composite présentant d'excellentes 20 possibilités de perméabilité et de sélectivité, complétant ainsi la présente invention.

On notera que ces procédés sont totalement différents par leur principe technique des procédés classiques dans lesquels une couche ultramince polymère formée à l'interface liquide-liquide entre la première et la seconde solution est 25 simplement disposée sur la surface extérieure de la membrane de support de fibre creuse microporeuse ou dans lesquels on fait passer successivement une membrane de support de fibre creuse microporeuse successivement à travers un premier bain et ensuite à travers un second bain.

Donc, la présente invention propose une membrane de fibre creuse 30 composite comprenant une membrane de support de fibres creuses microporeuse et une couche ultramince polymère formée sur la surface extérieure de la membrane de support de fibre creuse microporeuse, ladite membrane composite de fibres creuses contenant un composé fluoré organique.

La présente invention propose en outre deux procédés différents pour 35 produire la membrane composite de fibre creuse décrite ci-dessus.

Le premier procédé (ci-après dénommé procédé de production I) comprend les étapes suivantes : (a) on met en contact une membrane de support de fibre creuse microporeuse avec une première solution contenant un composé polyfonctionnel A ; (b) on met en contact la membrane de support de fibre creuse microporeuse traitée dans l'étape (a) avec une seconde solution pratiquement immiscible avec la première solution et qui contient un composé polyfonctionnel B, produisant ainsi la polymérisation à l'interface entre les composés polyfonctionnels A et B pour former une couche ultramine polymère sur la surface extérieure de la membrane de support de fibre creuse microporeuse ; et (c) 5 on met en contact la membrane de support de fibre creuse microporeuse traitée dans l'étape (b) avec un troisième liquide immiscible avec la seconde solution et qui contient un composé fluoré organique.

10

Le second procédé (ci-après dénommé procédé de production II) comprend les étapes suivantes : (a) on met en contact une membrane de support de fibre creuse microporeuse avec une première solution contenant un composé polyfonctionnel A, (b) on met en contact la membrane de support de fibre creuse microporeuse traitée dans l'étape (a) avec un troisième liquide pratiquement immiscible avec la première solution et qui contient un composé fluoré organique ; et (c) 15 on met en contact la membrane de support de fibre creuse microporeuse traitée dans l'étape (b) avec une seconde solution pratiquement immiscible à la fois avec la première solution et avec le troisième liquide et qui contient un composé polyfonctionnel B, en produisant ainsi la polymérisation à l'interface entre les composés polyfonctionnels A et B pour former une couche ultramine polymère sur la surface extérieure de la membrane de support de fibre creuse microporeuse.

20

25

#### Brève description des dessins

La figure 1 représente schématiquement un mode de mise en œuvre du procédé pour mettre en contact la membrane de support de fibre creuse microporeuse successivement avec une seconde solution et ensuite avec un troisième liquide dans le procédé de production I de la présente invention, dans lequel le poids spécifique du troisième liquide est supérieur à celui de la seconde solution et une interface liquide-liquide est formée entre la seconde solution et le troisième liquide ;

30

la figure 2 est un schéma de fonctionnement représentant la production 35 d'une membrane de fibre creuse composite en utilisant le mode de mise en œuvre de mise en contact de la figure 1 ;

la figure 3 représente schématiquement un autre mode de mise en œuvre de mise en contact semblable à celui de la figure 1, sauf qu'une membrane de support de fibre creuse microporeuse est plongée dans une solution aqueuse d'un accepteur d'acide, après son passage à travers le troisième liquide ;

5 la figure 4 est un schéma de fonctionnement semblable à celui de la figure 2, sauf que l'excès de la première solution sur la surface extérieure de la membrane de support de fibre creuse microporeuse est séparé par l'utilisation d'un troisième liquide après immersion dans la première solution ;

10 la figure 5 représente schématiquement un mode de mise en œuvre du procédé pour la mise en contact d'une membrane de support de fibre creuse microporeuse successivement avec une première solution, avec un troisième liquide et ensuite avec une seconde solution dans le procédé de production II de la présente invention, dans lequel le poids spécifique de la première solution est supérieur à celui de la seconde solution, mais inférieur à celui du troisième liquide, 15 et qu'une interface liquide-liquide est formée entre la première solution et le troisième liquide ainsi qu'entre le troisième liquide et la seconde solution ;

20 la figure 6 est un schéma de fonctionnement illustrant la production d'une membrane de fibre creuse composite dans le procédé de production II utilisant un mode de mise en œuvre du procédé pour la mise en contact d'une membrane de support de fibre creuse microporeuse avec un troisième liquide et ensuite avec une seconde solution après l'immersion dans la première solution, dans lequel le poids spécifique du troisième liquide est supérieur à celui de la seconde solution et une interface liquide-liquide est formée seulement contre le troisième liquide et la seconde solution ;

25 la figure 7 est un schéma de fonctionnement illustrant un autre mode de mise en œuvre de mise en contact semblable à celui de la figure 5, sauf que le poids spécifique du troisième liquide est supérieur à celui de la seconde solution mais inférieur à celui de la première solution ;

30 la figure 8 est un schéma de fonctionnement illustrant la production classique d'une membrane de fibre creuse composite, dans laquelle il n'y a pas d'interface liquide formée entre la première et la seconde solution ; et

la figure 9 est un schéma de fonctionnement illustrant la production classique d'une membrane de fibre creuse composite dans laquelle une interface liquide-liquide est formée entre la première et la seconde solution.

Description détaillée de l'invention

La membrane de fibre creuse composite selon la présente invention composée d'une membrane de support de fibre creuse microporeuse comme membrane de support et une couche ultramince polymère formée sur la surface extérieure de la membrane de support. La membrane de support de fibre creuse microporeuse peut ne présenter pratiquement pas de pouvoir de séparation pour la substance à séparer et elle peut ne servir que comme membrane de support pour la couche ultramince polymère. La membrane de support de fibre creuse microporeuse n'est pas particulièrement limitée et elle peut être l'une quelconque des membranes de support de fibres creuses microporeuses classiques connues des spécialistes.

La surface extérieure de la membrane de support de fibre creuse microporeuse comporte de préférence des micropores ayant une taille de  $0,1 \mu\text{m}$  ou moins, mieux encore de  $0,05 \mu\text{m}$  ou moins. La surface intérieure de la membrane de support de fibre creuse microporeuse comporte de préférence des micropores ayant une taille supérieure à celle des micropores sur la surface extérieure de sorte que la résistance à la perméation d'un fluide n'est pas supérieure à celle nécessaire. Les micropores peuvent avoir une structure réticulée ou une structure en forme de doigt ou leurs mélanges. A titre d'exemple de la perméabilité d'une membrane de support, la perméabilité à l'eau (ou débit par unité de pression et par unité de surface) est de manière typique de  $0,01$  à  $0,2 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{.j.bar.}$ , de préférence de  $0,02$  à  $0,1 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{.j.bar.}$ , pour les membranes d'osmose inverse sous haute pression qui peuvent être utilisées pour la conversion de l'eau de mer en eau douce ; de manière typique de  $0,2$  à  $10 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{.j.bar.}$ , de préférence de  $0,5$  à  $5 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{.j.bar.}$ , pour les membranes d'osmose inverse sous basse pression qui sont utilisées sous une pression de  $15 \text{ kg/cm}^2$  ou moins ; et de manière typique de  $0,5$  à  $50 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{.j.bar.}$ , de préférence de  $1$  à  $20 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{.j.bar.}$ , pour les membranes de nanofiltration qui sont utilisées sous une pression plus faible. Si la perméabilité à l'eau d'une membrane de support est trop faible, la perméabilité de la membrane de fibre creuse composite obtenue sera également détériorée. Au contraire, si la perméabilité à l'eau est trop grande, la résistance de la membrane de support diminuera et il est possible que la membrane de support casse sous une certaine pression de fonctionnement. A titre d'autre exemple de la perméabilité de la membrane de support, le degré de séparation du dextrane (poids moléculaire moyen 185 000) est de préférence d'au moins 50 %.

La membrane de support de fibre creuse microporeuse peut être faite de n'importe quelle matière aussi longtemps que la matière peut être mise sous forme d'une membrane de support à fibre creuse microporeuse ; cependant, elle ne doit pas être endommagée sur la structure de la membrane par dissolution ou 5 décomposition lorsqu'elle est mise en contact avec la première solution, la seconde solution ou le troisième liquide. Par exemple, lorsque la première solution, la seconde solution et le troisième liquide sont une solution aqueuse d'une amine et d'un accepteur d'acide, une solution d'un chlorure d'acide dans l'hexane et un liquide inerte fluorocarboné, respectivement, on préfère que la membrane de 10 support de fibre creuse microporeuse soit composée principalement d'au moins un polymère choisi parmi les polysulfones, les polyéthersulfones, les polyacrylonitriles, les polyéthylènes, les polypropylènes et les polyamides, mieux encore un polymère choisi parmi les polysulfones et les polyéthersulfones.

La dimension de la membrane de support de fibre creuse microporeuse 15 n'est pas particulièrement limitée ; cependant, au vu de l'aptitude à la formation de la membrane, de la surface de membrane d'un module et de la résistance à la pression, la membrane de support de fibre creuse microporeuse a de préférence un diamètre extérieur de 100 à 2 000  $\mu\text{m}$ , mieux encore de 150 à 500  $\mu\text{m}$  et un diamètre intérieur de 30 à 1 800  $\mu\text{m}$ , mieux encore de 50 à 300  $\mu\text{m}$ . En outre, la 20 membrane de support de fibre creuse microporeuse doit résister au moins à une pression supérieure à la pression de fonctionnement appliquée comme membrane composite. La membrane de support de fibre creuse microporeuse peut être choisie parmi diverses sources du commerce ou être produite par un procédé connu quelconque pour la formation de membranes à sec-humide ou la formation de 25 membranes à l'état fondu. Si nécessaire, la membrane de support de fibre creuse microporeuse peut être traitée après sa formation par la chaleur humide à 50°C comme décrit dans JP-A 199007/1983 ou bien elle peut être traitée par l'eau chaude à 90°C ou plus comme décrit dans JP-A 190204/1985. En outre, si nécessaire, la membrane de support de fibre creuse microporeuse peut être 30 imprégnées avant l'emploi avec un agent d'obturation pour empêcher la pénétration d'un excès de la première solution.

La couche ultramince polymère présentant substantiellement un pouvoir de séparation est formée sur la surface extérieure de la membrane de support de fibre creuse microporeuse par polymérisation à l'interface. Dans le cas 35 de membranes d'osmose inverse, par exemple, la couche ultramince polymère peut être faite d'un polyamide, de préférence un polyamide réticulé, obtenu par

polycondensation à l'interface d'une amine polyfonctionnelle et d'un halogénure d'acide polyfonctionnel ou d'une polyurée, obtenue par polymérisation à l'interface d'une polyamine et d'un isocyanate polyfonctionnel. De préférence, la couche polymère a une épaisseur aussi faible que possible, aussi longtemps qu'elle ne 5 contient pas de trous d'épingle. Au vu de la stabilité dans la formation de la membrane et des possibilités de perméabilité, l'épaisseur de la couche ultramince polymère est de préférence de 0,5  $\mu\text{m}$  ou moins, mieux encore de 0,2  $\mu\text{m}$  ou moins. Si nécessaire, une couche protectrice peut être formée sur la surface de la couche 10 ultramince polymère.

Le composé fluoré organique contenu dans la membrane de fibre creuse composite selon la présente invention est choisi de préférence parmi les composés perfluoro-organiques et les composés à groupes perfluoroalkyles. L'incorporation d'un composé fluoré organique dans la membrane composite de fibres creuses pourrait conduire à la formation d'une couche ultramince polymère 15 uniforme et atteindre des possibilités élevées de perméabilité et de séparation ; cependant, son mécanisme n'a pas été encore élucidé. En général, ces composés fluorés organiques sont caractérisés en ce qu'ils ont une faible constante diélectrique, une faible tension superficielle et un faible indice de réfraction et l'on suppose qu'une couche ultramince polymère peut être produite à l'état 20 uniformément dispersé par la présence d'un composé fluoré organique pendant et/ou juste après sa formation, ce qui rend possible de former une couche ultramince polymère uniforme sans défaut de manière continue et stable.

Le composé fluoré organique peut être présent n'importe où dans la membrane de fibre creuse composite, par exemple, sur la surface où à l'intérieur de 25 la couche ultramince polymère, à l'interface entre la couche ultramince polymère et la membrane de support de fibre creuse microporeuse ou dans la membrane de support de fibre creuse microporeuse. On notera que le composé fluoré organique n'est pas présent par liaison chimique avec la couche ultramince polymère ou la membrane de support de fibre creuse microporeuse. Même si le composé fluoré 30 organique est présent en très faibles quantités, on peut obtenir suffisamment les effets satisfaisants décrits ci-dessus. Cependant, si le composé fluoré est présent en trop grandes quantités, les possibilités de perméabilité seront très affectées et détériorées par le caractère hydrophobe du composé fluoré organique. La quantité 35 du composé fluoré organique contenue est de préférence de 1 à 1 000 ppm de fluor (F) en poids de la membrane de fibre creuse composite à l'état sec.

On décrira ci-après le procédé pour la production d'une membrane de fibre creuse composite selon la présente invention.

Les types et combinaisons de composés polyfonctionnels A et B, ainsi que les types de solvants utilisés dans la première et la seconde solution, qui peuvent être utilisés dans les procédés de production de la présente invention, ne sont pas particulièrement limités, aussi longtemps que les composés polyfonctionnels A et B peuvent produire une polymérisation à l'interface pour former un polymère.

Lorsque la couche ultramince polymère est faite d'un polyamide, le composé polyfonctionnel A peut être choisi parmi diverses amines, par exemple, des amines aromatiques ou aliphatiques, et le composé polyfonctionnel B peut être choisi parmi divers halogénures d'acides, par exemple, des halogénures d'acides aromatiques ou aliphatiques, aussi longtemps que l'on peut faire réagir ces composés A et B l'un avec l'autre pour former le polyamide.

Les amines aromatiques peuvent être des amines au moins bifonctionnelles, c'est-à-dire ayant au moins deux groupes amino par molécule. Des exemples de ces amines aromatiques comprennent les suivantes : m-phénylénediamine, p-phénylénediamine, 4,4-diaminodiphénylamine, 4,4'-diaminodiphénylether, 3,4'-diaminodiphénylether, 3,3'-diaminodiphénylamine, 3,5-diaminobenzoates, 4,4'-diaminodiphénylsulfone, 3,3'-diaminodiphénylsulfone, 3,4'-diaminodiphénylsulfone, 1,3,5-triaminobenzène et leurs mélanges. On préfère surtout la m-phénylénediamine.

Les amines aliphatiques peuvent être des amines au moins bifonctionnelles, c'est-à-dire ayant au moins deux groupes amino par molécule. Des exemples de ces amines aliphatiques comprennent les suivantes : dérivés de pipérazine tels que pipérazine, 2-méthylpipérazine, 2-éthylpipérazine, 2,5-diméthylpipérazine, homopipérazine et 2,5-diméthylpipérazine ; bis(4-pipéridyl)méthane, 1,2-bis(4-pipéridyl)éthane, 1,3-bis(4-pipéridyl)propane, N,N'-diméthyléthylénediamine, éthylénediamine, propylénediamine, dipropylénetriamine, N,N'-diméthylpropanediamine, 4-(aminométhyl)pipéridine, cyclohexanédiamine et leurs mélanges. Les amines aliphatiques peuvent être des prépolymères d'amides constitués de ces amines.

Les halogénures d'acides peuvent être des composés au moins bifonctionnels. On préfère les halogénures d'acides aromatiques ou alicycliques, bi ou trifonctionnels, par exemple halogénures de trimésoyle, halogénures de trimellitoyle, halogénures de pyromellitoyle, halogénures de benzophénonetétr-

carbonyles, halogénures d'isophtaloyle, halogénures de téraphthaloyle, halogénures de diphenyle dicarbonyles, halogénures de naphthalènedicarbonyles, halogénures de benzènedisulfonyles, halogénures de chlorosulfonylisophtaloyles, halogénures de pyridinedicarbonyles et halogénures de 1,3,5-cyclohexanetricarbonyle. Au vu des 5 capacités comme membranes d'osmose inverse, on préfère le chlorure de trimésoyle, le chlorure d'isophtaloyle, le chlorure de téraphthaloyle et leurs mélanges.

10 Chacun des composés polyfonctionnels A et B n'est pas limité à un seul composé et, selon le but recherché, on peut utiliser ensemble plusieurs composés polyfonctionnels homologues capables de provoquer la même réaction. Dans les cas habituels, on utilise souvent trois types ou moins de composés polyfonctionnels.

15 Les concentrations de ces composés polyfonctionnels peuvent varier selon leurs types et leurs coefficients de distribution dans les solvants. Par exemple, lorsqu'on utilise une solution aqueuse de pipérazine comme première solution et une solution de chlorure de trimésoyle dans le n-hexane comme seconde solution, la concentration appropriée de pipérazine est d'environ 0,1 à 10 % en poids, de préférence d'environ 0,5 à 5 % en poids et la concentration appropriée du chlorure de trimésoyle est d'environ 0,01 à 10 % en poids, de 20 préférence d'environ 0,1 à 5 % en poids. Si ces concentrations sont inférieures aux limites inférieures respectives, la formation d'une couche ultramine polymère par polymérisation à l'interface deviendra imparfaite de sorte que des défauts sont susceptibles de se produire dans la couche ultramine polymère, pouvant provoquer une détérioration des possibilités de séparation. Si ces concentrations 25 sont supérieures aux limites supérieures respectives, l'épaisseur de la couche ultramine polymère devient trop grande, ce qui peut provoquer une détérioration des possibilités de perméabilité, ou bien la quantité de matière n'ayant pas réagi restant dans la pellicule ultramine polymère pendant la formation de la membrane est augmentée, ce qui peut altérer les possibilités de la membrane.

30 Lorsqu'un acide se forme dans la réaction de polycondensation, on peut ajouter à la solution aqueuse un alcali comme accepteur d'acide, ou bien on peut ajouter un agent tensioactif à la solution aqueuse, afin d'améliorer la mouillabilité de la membrane de support de fibre creuse microporeuse. En outre, on peut ajouter si nécessaire des accélérateurs de réaction pour les composés polyfonctionnels 35 respectifs. Des exemples d'accepteurs d'acides comprennent les alcalis caustiques comme l'hydroxyde de sodium, les phosphates de sodium tels que le phosphate

trisodique, la pyridine, la triéthylènediamine, la triéthylamine et l'acétate d'amine tertiaire de sodium. Des exemples d'agents tensioactifs comprennent le laurylsulfonate de sodium et le laurylbenzènesulfonate de sodium. Des exemples d'accélérateurs de réaction comprennent le diméthylformamide (DMF). Ces 5 additifs peuvent être ajoutés à l'avance à la première et/ou à la seconde solutions.

Dans la présente invention, le terme "première solution" concerne un liquide contenant un composé polyfonctionnel A, qui est d'abord mis en contact avec une membrane de support de fibre creuse microporeuse et le terme "seconde solution" concerne un liquide contenant le composé polyfonctionnel B, qui est 10 ensuite mis en contact avec la membrane de support de fibre creuse microporeuse pour produire la polymérisation à l'interface. Le terme "liquide" s'entend ici pour désigner une solution obtenue en dissolvant un composé polyfonctionnel dans un solvant ; cependant, si le composé polyfonctionnel est un monomère liquide, la solution peut être le composé polyfonctionnel lui-même. Comme solvant à utiliser 15 ici, on peut utiliser un mélange de solvants pour régler la solubilité d'un composé polyfonctionnel, le poids spécifique de la solution et la formation d'une interface liquide-liquide.

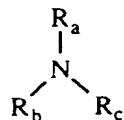
Les solvants utilisés dans la première et la seconde solutions ne sont pas particulièrement limités, aussi longtemps qu'ils peuvent dissoudre les 20 composés polyfonctionnels A et B, respectivement, pour former une interface liquide-liquide lorsque ces solutions sont mises en contact l'une avec l'autre, sans endommager la membrane de support de fibre creuse microporeuse. Par exemple, lorsque le composé polyfonctionnel A est une amine polyfonctionnelle et le composé polyfonctionnel B est un halogénure d'acide polyfonctionnel, le solvant 25 dans la première solution comprend l'eau et le solvant dans la seconde solution comprend les solvants hydrocarbonés tels que n-hexane, cyclohexane, n-heptane, n-octane, n-nonane, n-décane et n-undécane.

Dans le cas du procédé de production I, le troisième liquide n'est pas particulièrement limité, aussi longtemps qu'il est pratiquement immiscible avec la 30 seconde solution ; cependant, du point de vue de la facilité de construction de l'appareil, on préfère que le poids spécifique du troisième liquide soit supérieur à celui de la seconde solution. On préfère également que le troisième liquide soit pratiquement immiscible à la fois avec la première et la seconde solutions. Dans le cas du procédé de production II, le troisième liquide n'est pas particulièrement 35 limité, aussi longtemps qu'il est pratiquement immiscible à la fois avec la première et la seconde solutions. Ce troisième liquide doit être choisi en fonction de la

combinaison de la première et de la seconde solutions. En outre, le troisième liquide peut être un mélange de liquides pour contrôler sa fluidité, son point de solidification et son poids spécifique. Le terme "pratiquement immiscible" utilisé ici signifie que deux liquides sont complètement immiscibles ou bien qu'ils sont 5 légèrement miscibles, mais provoquent une séparation de phases, même s'ils sont mélangés ensemble, en formant une interface liquide-liquide entre elles. On préfère que la solubilité entre les liquides soit aussi faible que possible et la solubilité à température ordinaire (de 15 à 25°C) est de préférence de 10 % en poids ou moins, mieux encore de 5 % en poids ou moins. Si le troisième liquide est 10 pratiquement immiscible à la fois avec la première et la seconde solutions, ce fait signifie que le troisième liquide est aussi pratiquement immiscible avec les solvants respectifs de la première et de la seconde solution, de même que le troisième liquide est aussi pratiquement immiscible avec les composés 15 polyfonctionnels A et B dissous dans la première et la seconde solution, respectivement, et qu'il n'y a pas de réaction entre eux.

Des exemples typiques du troisième liquide lorsque la première et la seconde solutions sont une solution aqueuse de pipérazine et une solution de chlorure de trimésoyle dans le n-hexane, respectivement, comprennent des liquides inertes fluorocarbonés, en particulier les composés perfluorocarbonés et 20 les composés à groupes perfluoroalkyles. Ces composés ne sont pas particulièrement limités, aussi longtemps qu'ils ont les propriétés ci-dessus, même si ce sont des amines, des éthers, des composés insaturés, des composés aromatiques ou des composés aliphatiques. Des exemples préférés comprennent les amines tertiaires à groupes perfluoroalkyles de formule :

25



30 dans laquelle  $R_a$ ,  $R_b$  et  $R_c$  sont indépendamment des groupes perfluoroalkyles en  $C_4-C_6$  et le nombre total d'atomes de carbone est de 14 à 16.

Un exemple spécifique d'amine tertiaire à groupes perfluoroalkyles est le "Fluorinert FC-70" (commercialisé par Sumitomo 3M). Ce liquide inert fluorocarboné est composé principalement d'une amine tertiaire de formule 35  $C_nF_{2n+3}N$  ( $n=15$ ). Les solubilités entre le liquide inert fluorocarboné FC-70, l'eau comme solvant dans la première solution et le n-hexane comme solvant dans

la seconde solution sont les suivantes : la solubilité de l'eau dans le n-hexane est de 0,014 % en poids (à 15,5°C, d'après Yozai Handbook (Kodan-Sha)), la solubilité de l'eau dans le liquide inerte fluorocarboné FC-70 est de 0,0008 % en poids (à 25°C, d'après le catalogue Fluorinert) et la solubilité du n-hexane dans le liquide inerte fluorocarboné FC-70 est de 1 à 5 % en poids (à 25°C, d'après le catalogue Fluorinert ; environ 3 % à 23°C, mesurée par les présents inventeurs). On notera également que la pipérazine ou le chlorure de trimésoyle est pratiquement insoluble dans le liquide inerte fluorocarboné FC-70. En plus de ce liquide inerte, on peut aussi utiliser de préférence Fluorinert FC-71 (également commercialisé par Sumitomo 3M). Lorsque le cyclohexane est utilisé comme solvant de la seconde solution, on peut aussi utiliser Fluorinert FC-84, FC-77, FC-75, FC-40 et FC-43 (également commercialisés par Sumitomo 3M), en plus de FC-70 et FC-71.

Les températures de la première et de la seconde solution et du troisième liquide ne sont pas particulièrement limitées, aussi longtemps qu'on utilise une combinaison de composés polyfonctionnels capables d'une réaction à l'interface rapide à température ambiante, mais elles sont habituellement aux environs de la température ambiante, c'est-à-dire dans l'intervalle de 5 à 35°C, du point de vue de la capacité de fonctionnement. Si ces températures sont supérieures à la limite supérieure, la détérioration des composés polyfonctionnels ou l'évaporation des solvants sera augmentée. Si ces températures sont inférieures à la limite inférieure, l'imprégnation de la membrane de support de fibre creuse microporeuse par la première solution sera insuffisante, une vitesse beaucoup trop faible de la réaction à l'interface donnera une formation incomplète de la couche ultramince polymère, ou bien une viscosité beaucoup trop grande des solvants aura un effet nuisible sur l'étape de formation de la couche.

Dans la présente description, on entend par "mise en contact de la membrane de support de fibre creuse microporeuse" avec la première et la seconde solutions ou le troisième liquide que l'on plonge et on fait passer la membrane de support de fibre creuse microporeuse à travers chaque solution ou liquide. Lorsque l'on fait passer la membrane de support de fibre creuse microporeuse à travers la surface liquide de la première ou de la seconde solution ou l'interface liquide-liquide entre ces solutions et le troisième liquide, on préfère que la membrane de support de fibre creuse microporeuse soit entraînée pratiquement verticalement par rapport à la surface liquide ou à l'interface liquide-liquide pour former une couche mince uniforme.

Après immersion dans la première solution, l'excès de la première solution restant sur la surface extérieure de la membrane de support de fibre creuse microporeuse sera responsable du détachement de la couche ultramince polymère. En conséquence, on préfère séparer l'excès de la première solution. Par exemple,

5 l'excès de la première solution peut être séparé en faisant circuler la membrane de support de fibre creuse microporeuse dans l'air pour la chute libre du liquide et le séchage spontané, en enlevant la solution par entraînement avec le troisième liquide, par soufflage d'air ou d'un gaz inerte sur la membrane ou par séchage de celui-ci dans un séchoir.

10 Après passage à travers le troisième liquide, la membrane de support de fibre creuse microporeuse peut être plongée dans une solution aqueuse d'un accepteur d'acide pour sa neutralisation et la terminaison de la réaction. Des exemples d'accepteurs d'acides comprennent les phosphates de sodium tels que le phosphate trisodique et le carbonate de sodium.

15 On décrira ci-après un modèle de la partie dans laquelle on met en contact la membrane de support de fibre creuse microporeuse avec chaque solution ou liquide dans le procédé de production I de la présente invention. La figure 1 représente un exemple du cas où le poids spécifique du troisième liquide 3 est supérieur à celui de la seconde solution 2 dans les étapes (b) et (c) pour la mise en contact de la membrane de fibre creuse microporeuse 4 successivement avec la seconde solution 2 et ensuite avec le troisième liquide 3. Dans ce cas, le troisième liquide 3 est placé dans le bain de solution 5 et la seconde solution 2 est placée dans l'une des parties supérieures séparées par la cloison 6 de manière à ne pas déborder de la cloison 6. Après immersion dans la première solution (non représentée), la membrane de support de fibre creuse microporeuse 4 est introduite pratiquement verticalement depuis le haut dans la seconde solution 2, dans laquelle une couche ultramince polymère est formée sur la surface extérieure de la membrane de fibre creuse microporeuse 4 par polymérisation à l'interface. Ensuite, on fait passer la membrane de support de fibre creuse microporeuse 4 à travers l'interface liquide-liquide S1 entre la seconde solution 2 et le troisième liquide 3 et on l'introduit dans le troisième liquide 3. Le troisième liquide n'intervient pas dans la polymérisation à l'interface. Cependant, si la réaction entre les composés polyfonctionnels A et B restant sur la surface extérieure de la membrane de support de fibre creuse microporeuse 4 juste après la mise en contact avec le troisième liquide 3 a continué, une partie du troisième liquide 3 est incorporée dans la membrane. La membrane de support de fibre creuse microporeuse 4 est renvoyée

autour des rouleaux d'entraînement 7' et 7 pour passer au-dessous de la cloison 6 et elle est reprise pratiquement verticalement du troisième liquide 3, puis introduite rapidement dans l'étape suivante telle qu'une étape de séchage. Dans ce procédé, par l'utilisation du troisième liquide 3, on peut faire passer la membrane de support de fibre creuse microporeuse 4 à travers la seconde solution sans contact avec les rouleaux d'entraînement ou autres moyens d'alimentation.

Lorsqu'on utilise un solvant organique volatil dans la seconde solution, on préfère que la surface à l'air libre de la partie supérieure soit aussi faible que possible. Ceci est pour éviter aussi efficacement que possible l'évaporation du solvant de manière à réduire la variation de concentration du composé polyfonctionnel B, non seulement pour atteindre une production stable d'une membrane composite de fibre creuse, mais aussi pour maintenir une atmosphère de travail propre. Pour réduire la surface à l'air libre, on peut utiliser un capillaire pour faire passer à travers celui-ci la membrane de support de fibre creuse microporeuse.

Bien entendu, la figure 1 représente le cas d'une seule membrane de support microporeuse de fibre creuse, mais il va sans dire que l'on peut traiter à la fois deux membranes de support de fibres creuses microporeuses ou plus, la largeur du bain de solution 5 étant déterminée convenablement dans ce cas.

Comme décrit ci-dessus, si nécessaire, la membrane de support de fibre creuse microporeuse peut être soumise à des traitements préalables tels que séchage, traitement pour la rendre hydrophile et imprégnation par un agent d'obturation. En outre, si nécessaire, la membrane de support de fibre creuse microporeuse peut être introduite dans un appareil pour le séchage ou un traitement thermique pour assurer la terminaison de la réaction à l'interface entre les composés polyfonctionnels restants n'ayant pas réagi, l'élimination du solvant restant et l'adhérence de la couche ultramine polymère à la surface extérieure de la membrane de support de fibre creuse microporeuse. Les conditions pour le séchage ou traitement thermique peuvent varier selon la matière de la membrane de support de fibre creuse microporeuse, la matière de la pellicule ultramine polymère et les types de solutions et de liquide ; par exemple, dans le cas où la membrane de support de fibre creuse microporeuse est faite d'une polysulfone, la pellicule ultramine polymère est faite d'un polyamide, la première solution est une solution aqueuse d'une amine polyfonctionnelle et la seconde solution est une solution d'un chlorure d'acide polyfonctionnel dans le n-hexane, le séchage ou traitement thermique est effectué de préférence à une température de 20 à 100°C pendant une

durée de 10 s à 20 min. En outre, on peut prévoir si nécessaire une étape pour former une couche d'un agent protecteur sur la surface de la couche ultramince polymère formée. Si nécessaire, on peut effectuer un lavage ou d'autres traitements pour séparer les composés polyfonctionnels n'ayant pas réagi restants et séparer ou neutraliser les sous-produits de réaction. Après la formation de la pellicule ultramince polymère, la membrane de fibre creuse composite peut être soumise à un traitement de séchage, si nécessaire. Le procédé pour son stockage n'est pas particulièrement limité et l'on peut utiliser soit un stockage à sec, soit un stockage humide.

10 Selon les procédés de production de la présente invention, on peut obtenir une membrane de fibre creuse composite appropriée pour le but souhaité en établissant les conditions optimales concernant les concentrations et températures des solutions et du liquide, la vitesse d'entraînement de la membrane de support de fibre creuse microporeuse, les profondeurs des couches des solutions et du liquide 15 et la distance parcourue ou la durée de passage de la membrane de support de fibre creuse microporeuse. Par exemple, la vitesse d'entraînement de la membrane de support de fibre creuse microporeuse peut être de 0,5 à 20 m/min, vitesse à laquelle la membrane de support de fibre creuse composite peut être produite de manière continue. Dans la production continue à long terme, les composés polyfonctionnels 20 sont progressivement consommés à mesure de l'avancement de la réaction à l'interface et les concentrations des solutions qui les contiennent sont modifiées. Pour cette raison, on peut prévoir une étape de remplacement des solutions dans les bains respectifs pour contrôler leurs concentrations si nécessaire.

25 La figure 2 représente un schéma d'écoulement illustrant un exemple de la production de la membrane de fibre creuse composite par le procédé de production I de la présente invention. Les grandes lignes de ce procédé sont expliquées ci-dessous.

30 Depuis le bain d'alimentation 11, la membrane de support de fibre creuse microporeuse 4 à l'état humide retirée par les rouleaux d'entraînement 19' et 19 est ensuite introduite et plongée dans le premier bain de solution 10 pour passer à travers la première solution 1 au moyen des rouleaux d'entraînement 9' et 9. Ensuite, la membrane de fibre creuse microporeuse 4 à laquelle adhère la première 35 solution 1 et imprégnée par celle-ci est retirée pratiquement verticalement du bain de première solution 10 par les rouleaux d'entraînement 8' et 8. Pendant le passage dans l'air, l'excès de la première solution 1 est séparé. La quantité de la première solution 1 adhérant à la membrane de fibre creuse microporeuse 4 peut être

contrôlée par réglage de la distance de ce parcours dans l'air. Ensuite, la membrane de fibre creuse microporeuse 4 est introduite pratiquement verticalement dans le bain de seconde solution 5 pour passer à travers la seconde solution 2 hors de contact avec les rouleaux d'entraînement ou autres moyens d'alimentation, ce qui 5 provoque ainsi la polymérisation à l'interface sur la surface extérieure de la membrane de fibre creuse microporeuse 4. Après passage à travers l'interface liquide-liquide S1 entre la seconde solution 2 et le troisième liquide 3, la membrane de fibre creuse microporeuse 4 portant une couche ultramince polymère formée sur sa surface extérieure par la polymérisation à l'interface est plongée dans 10 le troisième liquide 3, retirée pratiquement verticalement du troisième liquide 3 par les rouleaux d'entraînement 7' et 7 et introduite dans la chambre de séchage 12 pour fixer le film ultramince polymère sur la surface extérieure de la membrane de fibre creuse microporeuse 4. La membrane de fibre creuse composite ainsi obtenue est plongée dans le bain de lavage à l'eau 14 au moyen des rouleaux 15 d'entraînement 13' et 13 pour passer à travers l'eau de lavage 15 au moyen des rouleaux d'entraînement 16' et 16 et introduite dans le bain récepteur 18 au moyen des rouleaux d'entraînement 17' et 17.

La figure 3 illustre un exemple du cas dans lequel une membrane de fibre creuse microporeuse, après passage à travers le troisième liquide, est plongée 20 dans une solution aqueuse d'un accepteur d'acide pour la neutralisation du produit de réaction de la polymérisation à l'interface et pour le traitement final des groupes n'ayant pas réagi. Lorsque le solvant de la première solution est l'eau et le troisième liquide est pratiquement immiscible à la fois avec la première et la seconde solution pour former une interface liquide-liquide entre eux, une interface liquide-liquide est également formée entre le troisième liquide et la solution aqueuse d'un accepteur d'acide. Si le poids spécifique du troisième liquide est supérieur à celui 25 de la seconde solution et à celui de la solution aqueuse d'un accepteur d'acide, le troisième liquide 3 est placé dans le bain de solution 5 et la seconde solution 2 et la solution aqueuse de l'accepteur d'acide 20 sont placées séparément dans les parties supérieures respectives séparées par la cloison 6 de manière à ne pas déborder par-dessus la cloison 6. Après immersion dans la première solution (non représentée), 30 la membrane de fibre creuse microporeuse 4 est introduite pratiquement verticalement de haut en bas dans la seconde solution 2, dans laquelle une couche ultramince polymère se forme sur la surface extérieure de la membrane de fibre creuse microporeuse 4 par polymérisation à l'interface. Ensuite, on fait passer la membrane de fibre creuse microporeuse 4 à travers l'interface liquide-liquide S1

entre la seconde solution 2 et le troisième liquide 3 et on l'introduit dans le troisième liquide 3. La membrane de fibre creuse microporeuse 4 est reprise autour des rouleaux 7' et 7 pour passer sous la cloison 6 et on la fait passer à travers l'interface liquide-liquide S2 entre le troisième liquide 3 et la solution aqueuse 5 d'accepteur d'acide 20, ce qui provoque ainsi la neutralisation dans la solution aqueuse de l'accepteur d'acide 20. La membrane est retirée pratiquement verticalement de la solution aqueuse de l'accepteur d'acide 20, puis introduite rapidement dans l'étape subséquente telle qu'un séchage. Dans ce procédé, par l'utilisation du troisième liquide 3, on peut effectuer une série d'étapes pour 10 produire une membrane de fibre creuse composite avec une grande facilité et une fiabilité élevées.

La figure 4 illustre un exemple du cas dans lequel l'excès de la première solution sur la surface extérieure de la membrane de fibre creuse microporeuse après immersion dans la première solution est séparé par l'utilisation 15 d'un troisième liquide. Les grandes lignes de ce procédé sont expliquées ci-dessous.

De la même manière qu'indiqué dans la figure 2, la membrane de fibre creuse microporeuse 4 à l'état humide est reprise du bain d'alimentation 11 par les rouleaux d'entraînement 19' et 19 et ensuite introduite et plongée dans le bain de première solution 10 pour passer à travers la première solution 1 au moyen des rouleaux d'entraînement 9' et 9. Ensuite, la membrane de fibre creuse microporeuse 4 sur laquelle adhère la première solution 1 et imprégnée par la première solution 1 est reprise pratiquement verticalement du bain de première solution 1 par le rouleau d'entraînement 8' et plongée dans le bain de troisième 20 liquide 21 pour passer à travers le troisième liquide 3 au moyen du rouleau d'entraînement 22. Pendant le transport dans le troisième liquide 3, l'excès de la première solution est séparé. Si le troisième liquide 3 est pratiquement immiscible avec la première solution 1, la quantité de la première solution 1 adhérant à la surface extérieure de la membrane de support de fibre creuse microporeuse 4 peut 25 être régulée sans changer la concentration de la première solution par réglage de la profondeur de ce trajet dans le troisième liquide 3. L'excès de la première solution séparée de la surface extérieure de la membrane de fibre creuse microporeuse 4 peut facilement être déchargé de la partie supérieure du troisième liquide 3 dans le bain de troisième liquide 21. Ensuite, la membrane de support de fibre creuse microporeuse 4 est introduite pratiquement verticalement dans le bain de seconde 30 solution 5 par le rouleau d'entraînement 8 pour passer à travers la seconde

solution 2 hors de contact avec les rouleaux d'entraînement ou autres moyens d'alimentation, provoquant ainsi la polymérisation à l'interface sur la surface extérieure de la membrane de support de fibre creuse microporeuse 4. Après passage à travers l'interface liquide-liquide S1 entre la seconde solution 2 et le 5 troisième liquide 3, la membrane de support de fibre creuse microporeuse 4 ayant une couche ultramince polymère qui se forme sur sa surface extérieure par la polymérisation à l'interface est plongée dans le troisième liquide 3, reprise pratiquement verticalement du liquide 3 au moyen des rouleaux d'entraînement 7' et 7 et introduite dans la chambre de séchage 12 pour fixer la couche ultramince 10 polymère sur la surface extérieure de la membrane de support de fibre creuse microporeuse 4. La membrane de fibre creuse composite est plongée dans le bain de lavage à l'eau 14 au moyen des rouleaux d'entraînement 13' et 13 pour passer à travers l'eau de lavage 15 au moyen des rouleaux d'entraînement 16' et 16 et introduite dans le bain récepteur 18 au moyen des rouleaux d'entraînement 17' et 15 17.

On décrira ci-après le procédé de production II de la présente invention, principalement quant à la différence de ce procédé avec le procédé de production I.

On représente d'abord un modèle de la partie dans laquelle une 20 membrane de support de fibre creuse microporeuse est mise en contact avec chaque solution ou liquide dans le procédé de production II de la présente invention. Lorsque la membrane de support de fibre creuse microporeuse est mise en contact successivement avec la seconde solution et ensuite avec le troisième liquide, la méthode de contact peut varier selon les ordres de grandeur des poids 25 spécifiques de cette solution et du liquide. La figure 5 représente un exemple du cas où le poids spécifique de la première solution est supérieur à celui de la seconde solution mais inférieur à celui du troisième liquide. Dans ce cas, le troisième liquide 3 est placé dans le bain de solution 5 et la première solution 1 et la seconde solution 2 sont placées séparément dans les parties supérieures 30 respectives séparées par la cloison 6 de manière à ne pas déborder par-dessus la cloison 6 et à ne pas former une interface liquide-liquide entre elles. La membrane de support de fibre creuse microporeuse 4 est plongée et entraînée dans la première solution 1, tandis que la membrane de support de fibre creuse microporeuse 4 a la première solution 1 qui y adhère et est imprégnée par la première solution 1. 35 Ensuite, la membrane de support de fibre creuse microporeuse 4 passe à travers l'interface liquide-liquide S3 entre la première solution 1 et le troisième liquide 3,

l'excès de la première solution 1 adhérant à la membrane étant partiellement enlevé à ce moment et la membrane de support de fibre creuse microporeuse 4 passe à travers le troisième liquide 3. Comme le troisième liquide 3 est pratiquement immiscible à la fois avec la première solution 1 et la seconde solution 2, il n'y a 5 pratiquement pas de polymérisation à l'interface dans le troisième liquide 3. Ensuite, la membrane de support de fibre creuse microporeuse 4 passe à travers l'interface liquide-liquide S1 entre le troisième liquide 3 et la seconde solution 2 et elle est plongée et elle passe à travers la seconde solution 2, tandis qu'une couche 10 ultramince polymère se forme sur la surface extérieure de la membrane de support de fibre creuse microporeuse 4 par polymérisation à l'interface. A ce moment, une très faible quantité du troisième liquide 3 est présente sur la surface extérieure de la membrane de support de fibre creuse microporeuse 4 ; en conséquence, une partie 15 du troisième liquide 3 est incorporée dans la membrane dans la réaction des composés polyfonctionnels A et B. La membrane de support de fibre creuse microporeuse 4 est renvoyée autour des rouleaux d'entraînement 7' et 7 pour passer sous la cloison 6 et reprise pratiquement verticalement de la seconde solution 2, puis introduite rapidement dans l'étape suivante telle qu'un séchage. Dans ce 20 procédé, par l'utilisation du troisième liquide 3, la membrane de support de fibre creuse microporeuse 4 peut facilement être envoyée à travers la seconde solution 2, pratiquement normalement aux interfaces liquide-liquide respectives hors de 25 contact avec les rouleaux d'entraînement ou autres moyens d'alimentation.

Lorsque le modèle de contact représenté à la figure 5 est utilisé dans le procédé de production II, un autre bain contenant la première solution peut être prévu avant la mise en contact de la membrane de support de fibre creuse microporeuse 4 avec la première solution 1 dans le bain de solution 5 afin 30 d'améliorer l'adhérence de la première solution sur la membrane de support de fibre creuse microporeuse et l'imprégnation de la membrane de support de fibre creuse microporeuse par la première solution.

La figure 6 représente un exemple du cas où l'adhérence de la première 35 solution à la membrane de support de fibre creuse microporeuse ou l'imprégnation de la membrane de support de fibre creuse microporeuse par la première solution est facilitée et la séparation de l'excès de la première solution est facilitée par passage de la membrane de support de fibre creuse microporeuse dans l'air. Les grandes lignes de ce procédé sont expliquées ci-dessous.

Depuis le bain d'alimentation 11, la membrane de support de fibre creuse microporeuse 4 à l'état humide est reprise par les rouleaux d'entraînement 35

19' et 19, puis introduite et plongée dans le bain de première solution 10 pour passer à travers la première solution 1 au moyen des rouleaux d'entraînement 9' et 9. Ensuite, la membrane de support de fibre creuse microporeuse 4 à laquelle adhère la première solution 1 et imprégnée par la première solution 1 est reprise pratiquement verticalement du bain de première solution 10 et transportée dans l'air par les rouleaux d'entraînement 8 et 8'. Pendant le transport dans l'air, l'excès de la première solution est séparé. Ensuite, la membrane de support de fibre creuse microporeuse 4 est introduite pratiquement verticalement dans le bain de seconde solution 5 pour passer à travers le troisième liquide 3 au moyen des rouleaux d'entraînement 7' et 7 et après passage à travers l'interface liquide-liquide S1 entre le troisième liquide 3 et la seconde solution 2, la membrane de support de fibre creuse microporeuse 4 est introduite pratiquement verticalement dans la seconde solution 2, provoquant ainsi la polymérisation à l'interface sur la surface extérieure de la membrane de support de fibre creuse microporeuse 4. La membrane de support de fibre creuse microporeuse 4 ayant une couche ultramince polymère formée sur sa surface extérieure est reprise pratiquement verticalement de la seconde solution 2 sans contact avec des rouleaux d'entraînement ou autres moyens d'alimentation et introduite dans la chambre de séchage 12 pour fixer la couche ultramince polymère sur la surface extérieure de la membrane de support de fibre creuse microporeuse 4. Les étapes suivantes sont les mêmes que celles représentées dans la figure 2 pour le procédé de production I. La quantité de la première solution 1 adhérant à la membrane de support de fibre creuse microporeuse 4 peut être régulée par réglage de la distance de ce transport dans l'air.

La figure 7 représente un modèle de la partie dans laquelle la membrane de support de fibre creuse microporeuse est mise en contact avec chaque solution ou liquide dans des conditions où le poids spécifique du troisième liquide est supérieur à celui de la seconde solution mais inférieur à celui de la première solution. La membrane de support de fibre creuse microporeuse 4 est plongée dans la première solution 1 et renvoyée autour des rouleaux d'entraînement 7' et 7 pour passer sous la cloison 6. Ensuite, la membrane de support de fibre creuse microporeuse 4 passe à travers l'interface liquide-liquide S3 entre la première solution 1 et le troisième liquide 3 et elle est plongée dans le troisième liquide 3. La membrane de support de fibre creuse microporeuse 4 passe à travers l'interface liquide-liquide S1 entre le troisième liquide 3 et la seconde solution 2 et elle est plongée dans la seconde solution 2,

tandis qu'une couche ultramince polymère se forme sur la surface extérieure de la membrane de support de fibre creuse microporeuse 4 par polymérisation à l'interface. A ce moment, une très faible quantité du troisième liquide 3 est présente sur la surface extérieure de la membrane de support de fibre creuse microporeuse 4 ; en conséquence, une partie du troisième liquide 3 est incorporée dans la membrane dans la réaction des composés polyfonctionnels A et B. La membrane de support de fibre creuse composite ainsi obtenue peut être introduite dans l'étape suivante telle qu'un traitement de séchage sans contact avec des rouleaux d'entraînement ou autres moyens d'alimentation. Dans le cas représenté dans cette figure, la membrane de support de fibre creuse microporeuse peut passer à travers le troisième liquide sans contact avec des rouleaux de transport ou d'autres moyens d'alimentation, ce qui permet de produire la polymérisation à l'interface dans la seconde solution sans perturber l'état de la première solution adhérent à la surface extérieure de la membrane de support de fibre creuse microporeuse par des rouleaux d'entraînement ou d'autres moyens d'alimentation.

La présente invention sera encore illustrée par les exemples suivants qui ne doivent pas être considérés comme limitant le cadre de l'invention.

Exemple 1

Une solution de filage contenant 29 % en poids de polysulfone (Amoco, Udel P-3500), 14,5 % en poids de polyéthylèneglycol (poids moléculaire moyen 600), 0,5 % en poids de laurylbenzènesulfonate de sodium et 56 % en poids de diméthylacétamide (DMAc) a été agitée à 100°C pendant 12 h. Après vérification que la solution de filage était devenue homogène, la solution a été soumise au dégazage sous une pression réduite à 50 cmHg à 100°C pendant 1 h et ensuite refroidie à 50°C. Au moyen d'une filière ayant une structure à double tube utilisée pour la production de fibres creuses, ayant un orifice d'extrusion de la solution de filage de 0,66 mm de diamètre extérieur et 0,5 mm de diamètre intérieur et un orifice d'injection centrale de gaz de 0,2 mm de diamètre, la solution de filage et le gaz (azote) ont été éjectés à une vitesse de 0,75 cm<sup>3</sup>/min et 0,30 cm<sup>3</sup>/min respectivement et le filage à sec/humide a été effectué à une vitesse de filage de 15 m/min pour former une membrane de support de fibre creuse microporeuse continue. La longueur de l'intervalle d'air était de 0,5 cm et on a utilisé une solution aqueuse à 5 % de DMAc à 25°C comme solution de solidification. Après solidification, la membrane de support de fibre creuse microporeuse a été lavée à l'eau et ensuite traitée par l'eau chaude à 90°C pendant

1 h et stockée par immersion dans l'eau pure jusqu'à l'utilisation pour la préparation de membranes de support de fibres creuses composites. La membrane de support de fibre creuse microporeuse avait un diamètre extérieur de 0,3 mm et un diamètre intérieur de 0,2 mm, la structure de la section droite de la membrane de support de fibre creuse microporeuse était telle qu'une couche dense était formée à la fois sur les surfaces intérieure et extérieure et on a trouvé un réseau uniforme sur toutes les autres parties.

On a réuni en faisceau 20 fibres creuses obtenues ci-dessus et on en a fait une boucle dont une extrémité a été placée dans un support et fixée avec une résine époxy. On a préparé un mini-module ayant une longueur efficace de 35 cm (surface de membrane d'après le diamètre extérieur,  $132 \text{ cm}^2$ ) dans le faisceau de fibres creuses microporeuses en ouvrant ces fibres creuses. La perméabilité à l'eau pure (débit par unité de surface de membrane et par unité de pression) de cette membrane de support de fibres creuses microporeuses était de  $1,0 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{j} \cdot \text{bar}$  et le rejet du dextrane (poids moléculaire moyen 185 000) était de 95 %. La capacité de la membrane de fibres creuses microporeuses a été évaluée de la manière suivante.

Le mini-module de membrane de fibres creuses microporeuses ci-dessus a été utilisé pour la perméation d'eau pour osmose inverse (Toyobo, HOLLOWSEP) sous une pression de fonctionnement de 5 bars à une température de 25°C. Après 60 min, on a mesuré la quantité d'eau pour osmose inverse filtrée à travers le mini module et on l'a définie comme la perméabilité à l'eau pure sous une pression de 5 bars. Le rejet du dextrane de la membrane de fibres creuses microporeuses a été déterminé en introduisant dans le mini module une solution aqueuse de dextrane (poids moléculaire moyen 185 000) ayant une concentration de  $300 \text{ g/m}^3$  sous une pression de 5 bars à une température de 25°C et en mesurant la concentration de dextrane dans la solution passée à travers la membrane. Le rejet du dextrane était défini par l'équation suivante.

Rejet du dextrane =  $[1 - (\text{concentration du dextrane dans la solution filtrée}/\text{concentration du dextrane dans la solution chargée})] \times 100 (\%)$

La membrane de support de fibre creuse composite a été préparée selon le procédé représenté à la figure 2. La vitesse de transport de la membrane de support de fibre creuse microporeuse 4 était réglée à 7 m/min. La solution aqueuse d'amine 1 a été préparée en dissolvant 2 % en poids de pipérazine, 0,5 % en poids de triéthylènediamine et 0,1 % de laurylsulfonate de sodium dans l'eau pure. La membrane de support de fibre creuse microporeuse ci-dessus 4 plongée dans l'eau

pure a été plongée et transportée dans cette solution sur une distance de 3 m. La membrane de support de fibre creuse microporeuse 4 a été ensuite transportée dans l'air sur une distance de 75 cm et transportée pratiquement verticalement à travers la solution contenant 1 % en poids de chlorure de trimésoyle (ci-après dénommé 5 TMC) dans le n-hexane, c'est-à-dire la solution TMC/n-hexane 2, sur une distance de 10 cm pour provoquer la polymérisation à l'interface. La membrane de support de fibre creuse microporeuse 4 a été transportée à travers l'interface liquide-liquide S1 entre la solution TMC/n-hexane 2 et le liquide inerte 10 fluorocarboné (Sumitomo 3M, Fluorinert FC-70) comme troisième liquide et ensuite à travers le liquide inerte fluorocarboné 3 sur une distance de 20 cm. A ce moment, il n'y avait pas de couche polymère formée à l'interface liquide-liquide S1 entre le liquide inerte fluorocarboné 3 et la solution TMC/n-hexane 2 et on a 15 supposé que la polymérisation à l'interface était effectuée seulement sur la surface extérieure de la membrane de support de fibre creuse microporeuse 4. Ces étapes étaient effectuées à la température ambiante (environ 25°C).

La membrane de support de fibre creuse microporeuse 4 portant une couche ultramince polymère formée à sa surface a été transportée à travers la chambre de séchage 12 à 50°C sur une distance de 1,5 m, puis plongée et transportée dans l'eau de lavage 15 (eau pure à 25°C) du bain de lavage 14, en 20 donnant une membrane de fibre creuse composite.

On a assemblé en faisceau 20 fibres creuses composites à l'état humide obtenues ci-dessus et on a fait une boucle dont une extrémité a été placée dans un support et fixée par une résine époxy. On a obtenu un mini module ayant une longueur efficace de 35 cm (surface de membrane 132 cm<sup>2</sup>) dans le faisceau de 25 fibres creuses composites en ouvrant les fibres creuses composites. La capacité de cette membrane de fibre creuse composite est représentée dans le tableau 1. Dans l'exemple 7 de la demande de brevet JP-B 38522/1990, on montre que le rejet du sel (NaCl) était de 50 % comme capacité d'une membrane plate composite obtenue par polymérisation à l'interface de pipérazine et de chlorure de trimésoyle. 30 L'évaluation a été effectuée sous une pression de 13,6 bars qui est différente de celle utilisée ici et le rejet du sel (NaCl) atteint par la membrane de fibre creuse composite de l'exemple 1 de la présente invention est supérieur à celui obtenu par la membrane plate composite de la référence ci-dessus. En conséquence, on considère qu'une membrane de fibre creuse composite ayant une couche 35 ultramince polymère formée de manière uniforme par polymérisation à l'interface

sur la surface extérieure d'une membrane de support de fibre creuse microporeuse peut être obtenue par la présente invention.

La capacité de la membrane de fibre creuse composite a été déterminée de la manière suivante. Une solution aqueuse de NaCl à 500 g/m<sup>3</sup> a été introduite à l'extérieur des membranes de fibre creuse composite dans le mini-module ci-dessus sous une pression de fonctionnement de 5 bars pour la désalinisation. Après 60 min, on a commencé les mesures de la perméabilité à l'eau par unité de surface de membrane et de la concentration du sel dans l'eau filtrée à travers la membrane. Dans ce cas, la récupération, c'est-à-dire le rapport de la quantité d'eau filtrée à la quantité d'eau chargée était de 5 % ou moins, ce qui était suffisamment faible. Les mesures de rejet de CaCl<sub>2</sub> ont été effectuées de manière semblable. Le rejet du sel était défini par l'équation suivante :

15 Rejet du sel = [1-(concentration du sel dans la solution filtrée/concentration du sel dans la solution chargée)] x 100 (%)

La membrane de fibre creuse composite obtenue ci-dessus a été séchée sous vide à la température ambiante pendant 3 jours et 3 nuits successifs et utilisée comme échantillon pour la détermination de sa teneur en fluor. A 0,1 g de cet échantillon, on a ajouté 0,3 ml d'éthylèneglycol comme auxiliaire de combustion. Le mélange a été brûlé dans une bombe à oxygène sous haute pression contenant 20 ml d'une solution d'alcali absorbante et la teneur en ions fluor (F<sup>-</sup>) a été déterminée par chromatographie ionique. En conséquence, on a détecté 215 ppm de F par rapport au poids de la membrane de fibre creuse composite sèche et il était confirmé qu'un composé fluoré organique (Fluorinert FC-70) était contenu dans la membrane de fibre creuse composite.

#### Exemple 2

On a préparé une membrane de fibre creuse composite et évalué sa capacité de la même manière que décrit à l'exemple 1, sauf que la production était effectuée selon le procédé représenté à la figure 3 et qu'on a utilisé une solution aqueuse à 1 % de carbonate de sodium comme solution aqueuse d'accepteur d'acide à utiliser après le passage dans le troisième liquide. Les résultats sont représentés dans le tableau 1. Une analyse par chromatographie ionique a détecté 35 la présence de 200 ppm de F dans la membrane de fibre creuse composite.

Exemple 3

On a préparé une membrane de fibre creuse composite et évalué sa capacité de la même manière que décrit à l'exemple 1, sauf que la production était effectuée selon le procédé représenté à la figure 4 et que l'excès de la solution aqueuse d'amine sur la surface extérieure de la membrane de fibre creuse microporeuse après immersion dans la solution aqueuse d'amine a été séparé par l'utilisation du troisième liquide. On a utilisé comme troisième liquide un liquide inerte fluorocarboné (Sumitomo 3M, Fluorinert FC-70) et la distance de parcours dans le troisième liquide était de 20 cm. Les résultats sont présentés dans le tableau 1. Une analyse par chromatographie ionique a détecté la présence de 333 ppm de F dans la membrane de fibre creuse composite.

Exemple 4

On a préparé une membrane de fibre creuse composite et évalué sa capacité de la même manière que décrit à l'exemple 1 sauf que l'excès de la solution aqueuse d'amine sur la surface extérieure de la membrane de support de fibre creuse microporeuse après immersion dans la solution aqueuse d'amine a été séparé dans une chambre de séchage. La membrane de fibre creuse composite a été séchée en parcourant une distance de 2 m dans la chambre de séchage à 40°C. Les résultats sont présentés dans le tableau 1. Une analyse par chromatographie ionique a détecté la présence de 170 ppm de F dans la membrane de fibre creuse composite.

Exemple 5

On a obtenu une membrane de support de fibre creuse microporeuse continue par le même procédé de production que décrit à l'exemple 1 sauf que la solution de filage contenait 29 % en poids de polysulfone, 23,2 % en poids de polyéthylèneglycol et 47,3 % en poids de DMAc, le débit de la solution de filage, le débit du gaz, la vitesse de filage, la longueur du trajet dans l'air et la concentration de DMAc de la solution de solidification étaient de 0,54 cm<sup>3</sup>/min, 0,86 cm<sup>3</sup>/min, 30 m/min, 1 cm et 30 % en poids, respectivement. La membrane de support de fibre creuse microporeuse a été évaluée de la même manière que décrit à l'exemple 1 et on a trouvé que la perméabilité à l'eau pure était de 0,77 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>.j.bar et le rejet du dextrane était de 88,8 %.

La préparation de la membrane de fibre creuse composite a été effectuée selon le procédé représenté à la figure 6. La vitesse de transport de la

membrane de support de fibre creuse microporeuse 4 était de 1 m/min. La membrane de support de fibre creuse microporeuse 4 a été plongée dans la solution aqueuse d'amine 1 de la même manière que décrit à l'exemple 1. Ensuite, la membrane de support de fibre creuse microporeuse 4 a parcouru dans l'air une 5 distance de 40 cm et elle est passée successivement à travers le liquide inerte fluorocarboné 3 (Sumitomo 3M, Fluorinert FC-70) sur une distance de 20 cm, à travers l'interface liquide S1 entre le liquide inerte fluorocarboné 3 et la solution TMC/n-hexane 2 contenant 1 % en poids de TMC dans le n-hexane et à travers la 10 solution TMC/n-hexane 2 sur une distance de 10 cm pour produire la réaction à l'interface. A ce moment, il n'y avait pas de couche polymère formée à l'interface liquide-liquide S1 entre le liquide inerte fluorocarboné 3 et la solution TMC/n-hexane 2 et il était clair que la polymérisation à l'interface était effectuée seulement 15 sur la surface extérieure de la membrane de support de fibre creuse microporeuse 4. Ces étapes ont été effectuées à la température ambiante (environ 20°C).

15 Ensuite, la membrane de fibre creuse composite 4 est passée à travers la chambre de séchage 12 à 50°C sur une distance de 3 m, puis a été traitée et évaluée de la même manière que décrit à l'exemple 1. Les résultats sont présentés dans le tableau 1. Une analyse par chromatographie ionique a détecté la présence de 375 ppm de F dans la membrane de fibre creuse composite.

20

#### Exemple comparatif 1

Une membrane de support de fibre creuse microporeuse a été préparée de la même manière que décrit à l'exemple 1 et une membrane de fibre creuse composite a été préparée selon le procédé représenté à la figure 8 sans troisième 25 liquide. La préparation était différente de celle de l'exemple 1 par les points suivants. La membrane de support de fibre creuse microporeuse 4 a été plongée et transportée dans la solution aqueuse d'amine 1 sur une distance de 3 m. Ensuite la membrane de support de fibre creuse microporeuse 4 a parcouru dans l'air une distance de 75 cm, puis a traversé la solution TMC/n-hexane 2 sur une distance de 30 10 cm pour produire la polymérisation à l'interface. La membrane de fibre creuse composite est passée à travers la chambre de séchage 12 à 50°C puis a été traitée et évaluée de la même manière que décrite à l'exemple 1. Les résultats sont présentés dans le tableau 1. La sélectivité, c'est-à-dire le rejet du sel, était inférieure à celle 35 de l'exemple 1. Une analyse par chromatographie ionique n'a pas détecté de fluor dans la membrane de fibre creuse composite. Dans ce procédé, une couche polymère s'est formée sur la surface extérieure de la membrane de support de fibre

creuse microporeuse 4 dans la solution TMC/n-hexane 2 tandis que la surface extérieure de la membrane de support de fibre creuse microporeuse 4 était en contact avec les rouleaux d'entraînement 7' et 7. Pour cette raison, la couche ultramince polymère formée semblait être endommagée par détachement ou 5 autrement, ce qui conduisait à la détérioration ci-dessus des résultats.

**Exemple comparatif 2**

On a préparé une membrane de support de fibre creuse microporeuse de la même manière que décrit à l'exemple 5 et on a préparé une membrane de 10 fibre creuse composite selon le procédé représenté à la figure 8 sans troisième liquide. La préparation est différente de celle de l'exemple 5 par les points suivants. La membrane de support de fibre creuse microporeuse 4 a été plongée dans la solution aqueuse d'amine 1 et elle y a parcouru une distance de 3 m. Ensuite, la membrane de support de fibre creuse microporeuse 4 a parcouru dans l'air une 15 distance de 40 cm et elle est passée à travers la solution TMC/n-hexane 2 sur une distance de 10 cm pour produire la polymérisation à l'interface. La membrane de fibre creuse composite est passée à travers la chambre de séchage 12 à 50°C puis a été traitée et évaluée de la même manière que décrit à l'exemple 5. Les résultats sont indiqués dans le tableau 1. La sélectivité, c'est-à-dire le rejet du sel, était 20 inférieure à celle de l'exemple 5. Une analyse par chromatographie ionique n'a pas détecté de fluor dans la membrane de fibre creuse composite. Dans ce procédé, une couche ultramince polymère s'est formée sur la surface extérieure de la membrane de support de fibre creuse microporeuse 4 dans la solution TMC/n-hexane 2 tandis que la surface extérieure de la membrane de support de fibre creuse 25 microporeuse 4 était en contact avec les rouleaux d'entraînement 7' et 7. Pour cette raison la couche ultramince polymère semblait être endommagée par détachement ou autrement, ce qui conduisait à la détérioration ci-dessus des résultats.

Exemple comparatif 3

On a préparé une membrane de support de fibre creuse microporeuse de la même manière que décrit à l'exemple 5 et on a préparé une membrane de fibre creuse composite selon le procédé représenté à la figure 9 sans troisième liquide. La préparation est différente de celle de l'exemple 5 par les points suivants. La membrane de support de fibre creuse microporeuse 4 a été plongée dans la solution aqueuse d'amine 1 et a parcouru une distance de 3 m et elle a parcouru dans l'air une distance de 40 cm. La membrane de support de fibre creuse microporeuse 4 a été plongée et elle est passée à nouveau à travers la solution aqueuse d'amine 1 sur une distance de 20 cm et à travers l'interface liquide-liquide S4 entre la solution aqueuse d'amine 1 et la solution TMC/n-hexane 2. Sur l'interface liquide-liquide S4, une couche ultramince polymère s'est formée par polymérisation à l'interface. Ensuite, on a fait passer la membrane de support de fibre creuse microporeuse 4 à travers la solution TMC/n-hexane 2 sur une distance de 10 cm. La membrane de fibre creuse composite est passée à travers la chambre de séchage 12 à 50°C puis a été traitée et évaluée de la même manière que décrit à l'exemple 5. Les résultats sont indiqués dans le tableau 1. La sélectivité, c'est-à-dire le rejet du sel, était inférieure à celle de l'exemple 5. Une analyse par chromatographie ionique n'a pas détecté de fluor dans la membrane de fibre creuse composite. Dans ce procédé, on n'a pas utilisé de troisième liquide ; en conséquence la couche ultramince polymère était formée par polymérisation à l'interface liquide-liquide S4 entre la solution aqueuse d'amine 1 et la solution TMC/n-hexane 2 et son épaisseur était progressivement augmentée au cours du temps, ce qui inhibait la formation de la couche ultramince polymère sur la surface extérieure de la membrane de support de fibre creuse microporeuse. Donc, on suppose que la perméabilité, c'est-à-dire le rejet du sel, était détériorée.

Tableau 1

	Perméabilité à l'eau (m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> .j.)	Rejet du sel (%)	
		NaCl	CaCl <sub>2</sub>
Exemple 1	0,58	61,0	84,8
Exemple 2	0,60	62,0	86,4
Exemple 3	0,57	65,7	92,4
Exemple 4	0,55	61,2	90,3
Exemple 5	0,66	66,7	91,6
Ex. Comp. 1	1,48	19,2	49,0
Ex. Comp. 2	1,62	25,8	48,4
Ex. Comp. 3	1,25	22,0	45,2

5      Comme décrit ci-dessus, la membrane de fibre creuse composite de la présente invention est obtenue par formation continue et stable d'une couche ultramince polymère sur la surface extérieure d'une membrane de support de fibre creuse microporeuse par polymérisation à l'interface et elle a d'excellents résultats de perméabilité et de sélectivité. En conséquence, la membrane de fibre creuse composite de la présente invention peut être utilisée comme membrane d'osmose inverse pour la conversion d'eau salée ou d'eau de mer en eau douce par désalinisation ou pour la production d'eau ultra-pure utilisée dans la production de semi-conducteurs ou comme membrane de nanofiltration pour appareils de production d'eau pure de petite taille, épurateurs d'eau, épurateurs d'eau à haute performance, récupération de matières variables et traitement des eaux résiduaires.

10

REVENDICATIONS

1. Membrane de fibre creuse composite, caractérisée en ce qu'elle comprend une membrane de support de fibre creuse microporeuse et une couche ultramince polymère formée sur la surface extérieure de ladite membrane de support de fibre creuse microporeuse, ladite membrane de fibre creuse microporeuse contenant un composé fluoré organique.  
5
2. Membrane de fibre creuse composite selon la revendication 1, caractérisée en ce que ledit composé fluoré organique est choisi parmi les composés perfluorocarbonés et les composés à groupes perfluoroalkyles.  
10
3. Membrane de fibre creuse composite selon la revendication 1, caractérisée en ce que la quantité du composé fluoré organique est de 1 à 1 000 ppm en poids de fluor par rapport au poids de ladite membrane de fibre creuse composite.  
15
4. Membrane de fibre creuse composite selon la revendication 1, caractérisée en ce que ladite couche ultramince polymère est faite d'un polyamide.  
5
5. Membrane de fibre creuse composite selon la revendication 1, caractérisée en ce que ladite membrane de support de fibre creuse microporeuse est faite d'une polysulfone.  
20
6. Membrane de fibre creuse composite selon la revendication 1, caractérisée en ce que ladite membrane de support de fibre creuse microporeuse a un rejet du dextrane (poids moléculaire moyen 185 000) d'eau moins 50 %.  
25
7. Membrane de fibre creuse composite selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle a une perméabilité à l'eau d'eau moins  $0,5 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{.j}$  sous une pression de fonctionnement de 5 bars à une température de 25°C à pH 6 et un rejet du chlorure de sodium d'une solution aqueuse à 0,05 % en poids de chlorure de sodium d'eau moins 50 %.  
30
8. Procédé pour produire une membrane de fibre creuse composite selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :
  - (a) on met en contact une membrane de support de fibre creuse microporeuse (4) avec une première solution (1) contenant un composé polyfonctionnel A ;  
35
  - (b) on met en contact la membrane de support de fibre creuse microporeuse (4) traitée dans l'étape (a) avec une seconde solution (2) pratiquement immiscible avec ladite première solution (1) et qui contient un composé polyfonctionnel B, produisant ainsi la polymérisation à l'interface entre

les composés polyfonctionnels A et B pour former une couche ultramince polymère sur la surface extérieure de la membrane de support de fibre creuse microporeuse (4) ; et

5 (c) on met en contact la membrane de support de fibre creuse microporeuse (4) traitée dans l'étape (b) avec un troisième liquide (3) immiscible avec la seconde solution (2) et qui contient un composé fluoré organique.

9. Procédé pour produire une membrane de fibre creuse composite selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :

10 (a) on met en contact une membrane de support de fibre creuse microporeuse (4) avec une première solution (1) contenant un composé polyfonctionnel A ;

15 (b) on met en contact la membrane de support de fibre creuse microporeuse (4) traitée dans l'étape (a) avec un troisième liquide (3) pratiquement immiscible avec la première solution et qui contient un composé fluoré organique ; et

20 (c) on met en contact la membrane de support de fibre creuse microporeuse (4) traitée dans l'étape (b) avec une seconde solution (2) pratiquement immiscible à la fois avec la première solution et avec le troisième liquide et qui contient un composé polyfonctionnel B, en produisant ainsi la polymérisation à l'interface entre les composés polyfonctionnels A et B pour former une couche ultramince polymère sur la surface extérieure de la membrane de support de fibre creuse microporeuse (4).

25 10. Procédé selon la revendication 8 ou 9, caractérisé en ce que ledit composé polyfonctionnel A a au moins deux groupes amino réactifs et ledit composé polyfonctionnel B est un halogénure d'acide au moins bifonctionnel.

11. Procédé selon la revendication 8 ou 9, caractérisé en ce qu'il y a une interface liquide-liquide formée entre ladite seconde solution (2) et ledit troisième liquide (3).

30 12. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que ledit troisième liquide (3) est pratiquement immiscible à la fois avec ladite première solution (1) et ladite seconde solution (2).

35 13. Procédé selon la revendication 8 ou 9, caractérisé en ce qu'il comprend en outre la séparation de l'excès de la première solution (1) sur la surface extérieure de ladite membrane de support de fibre creuse microporeuse (4) après contact avec ladite première solution (1).

14. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce qu'il y a une interface liquide-liquide formée entre ladite première solution (1) et ledit troisième liquide (3).

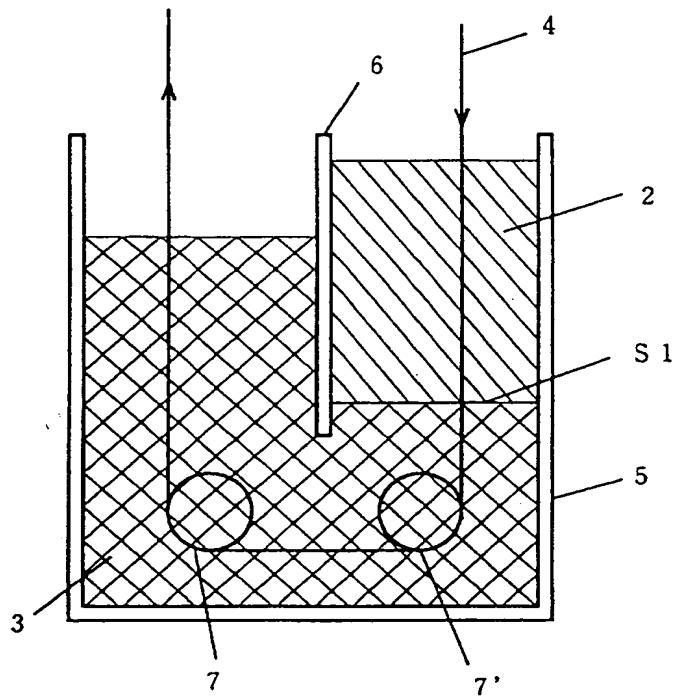
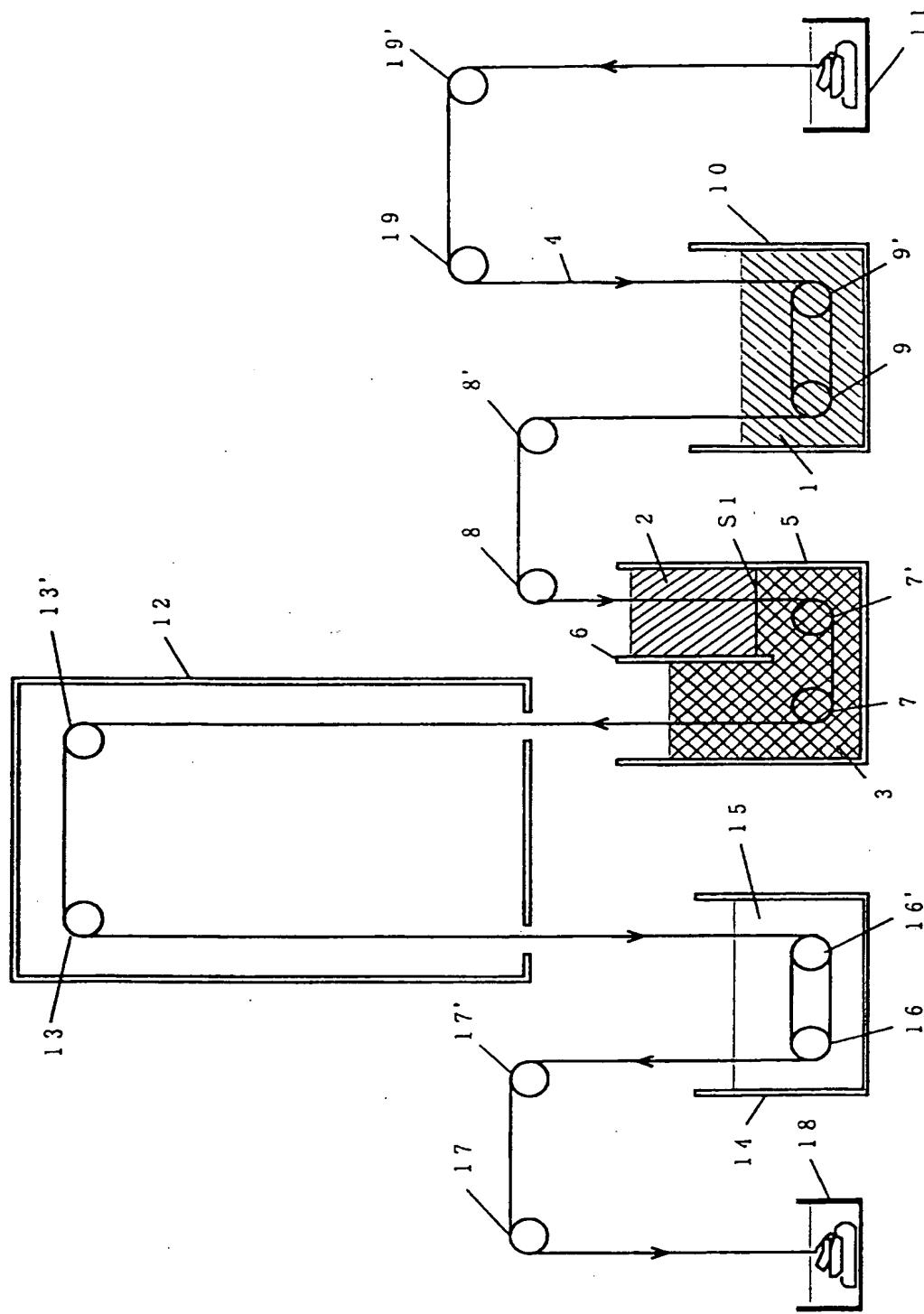
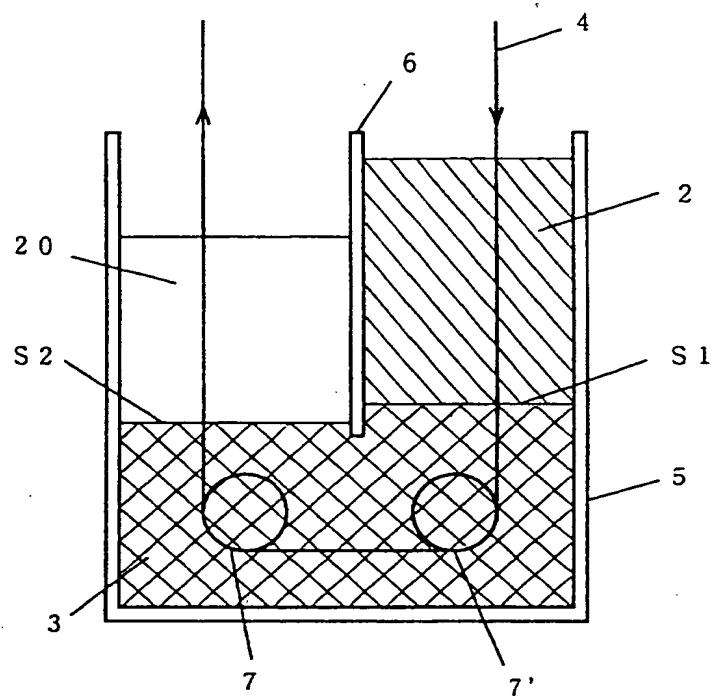


Fig. 1



2  
Fig.



**Fig. 3**

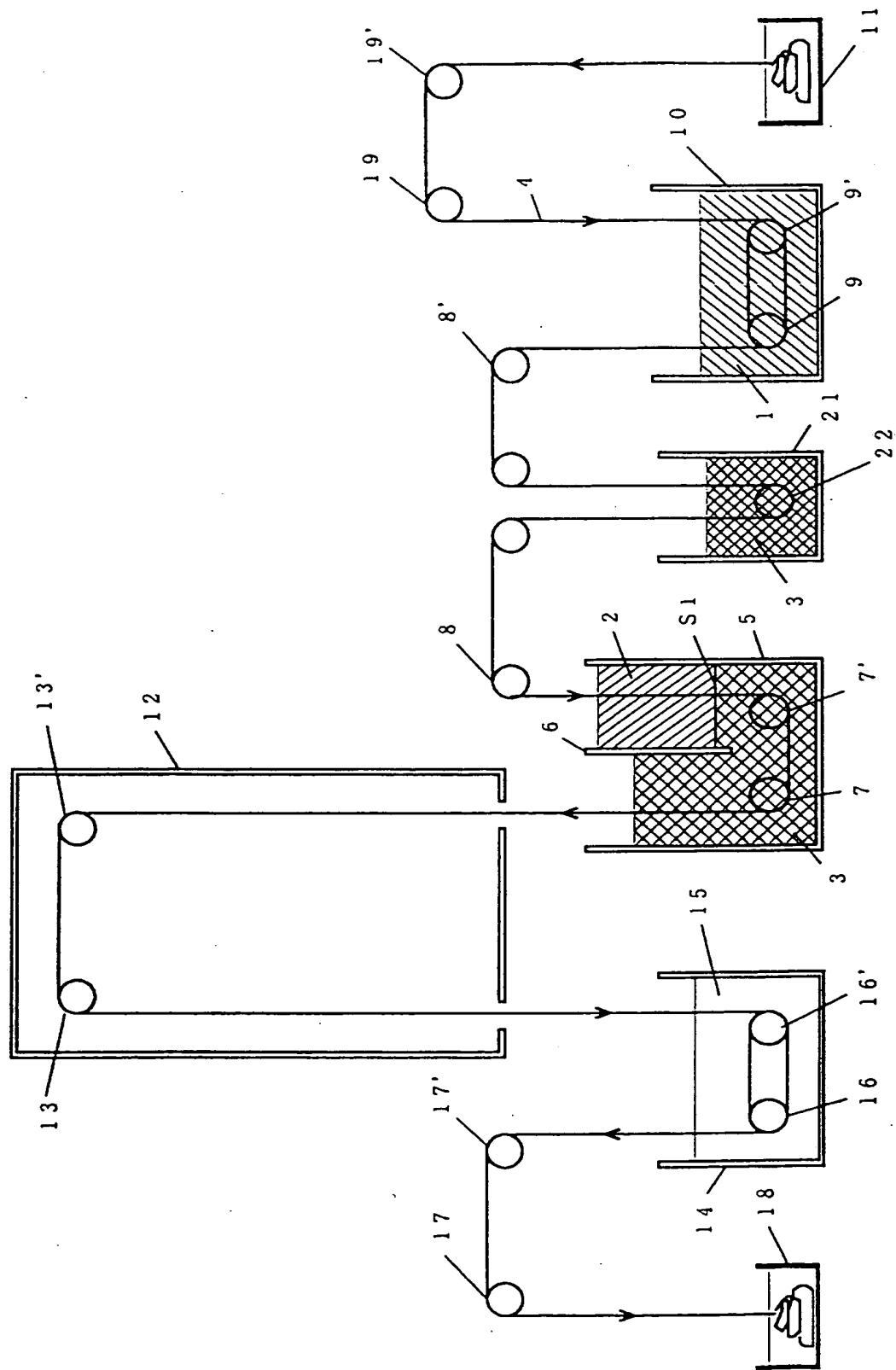


Fig. 4

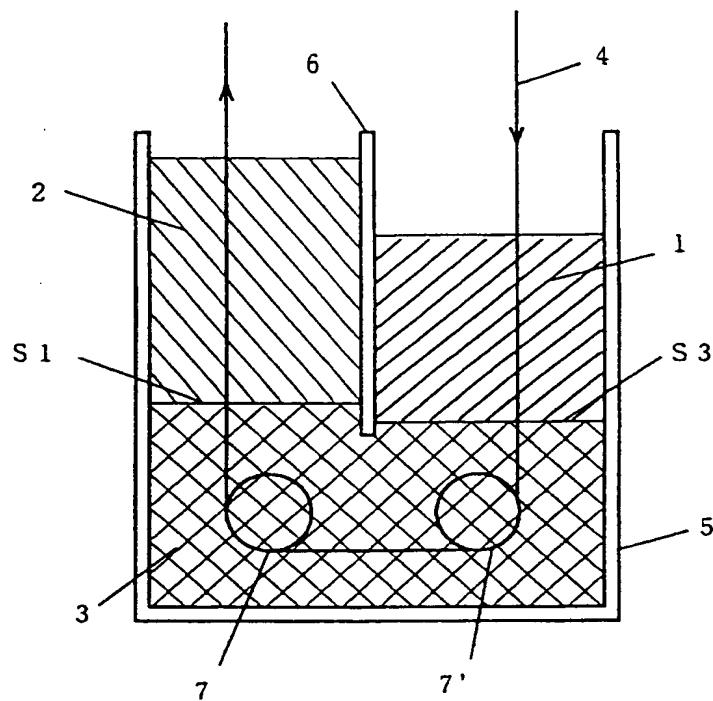


Fig. 5

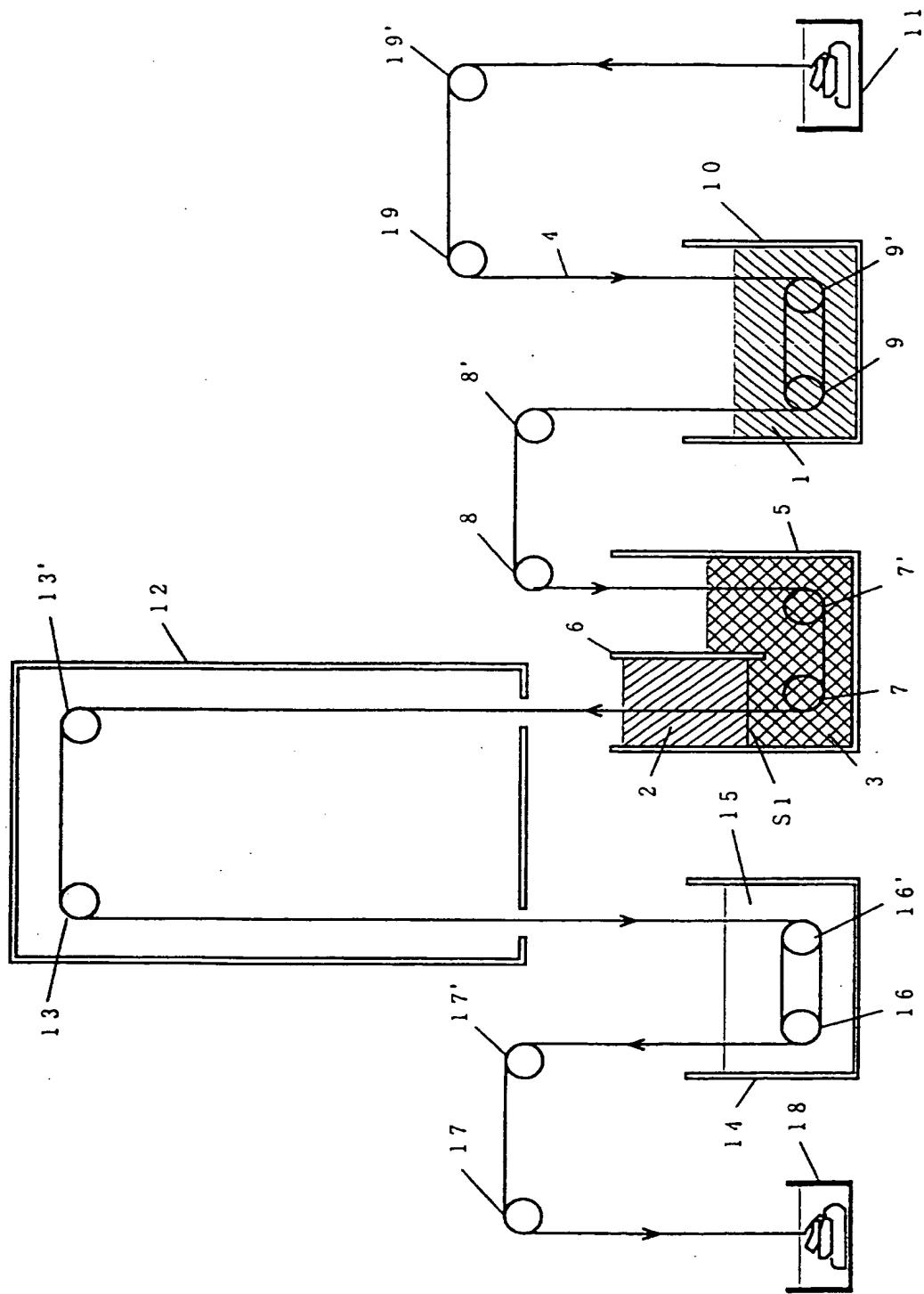


Fig. 6

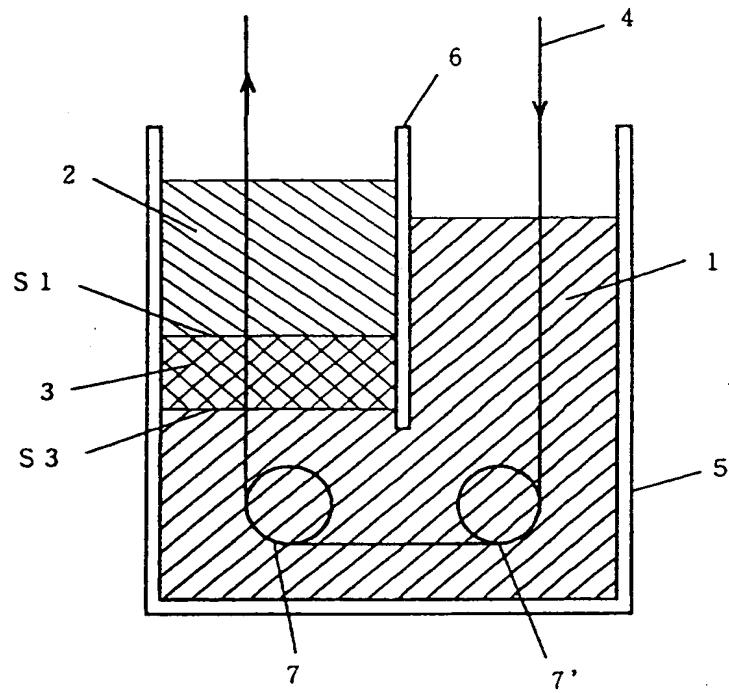


Fig. 7

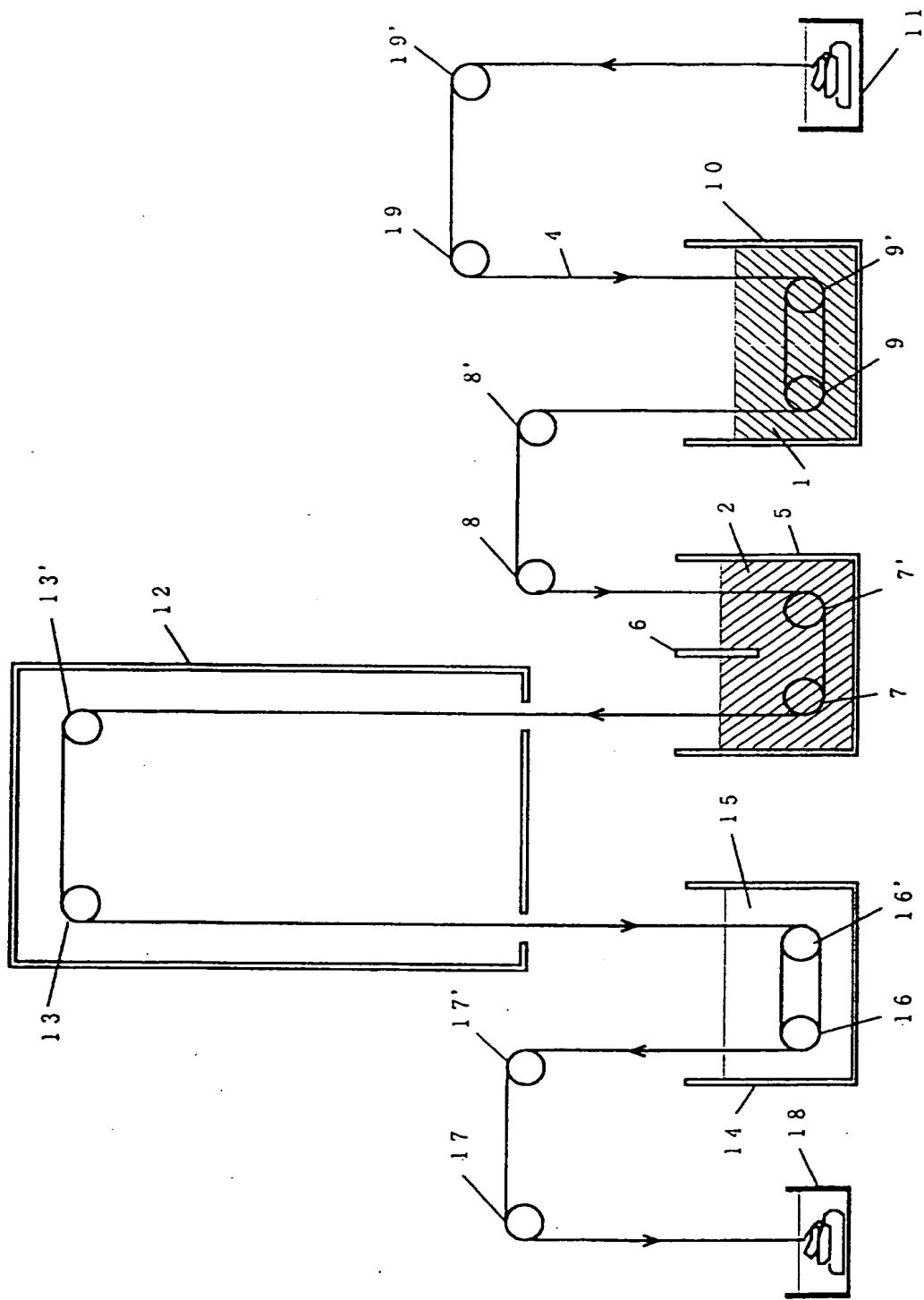


Fig. 8

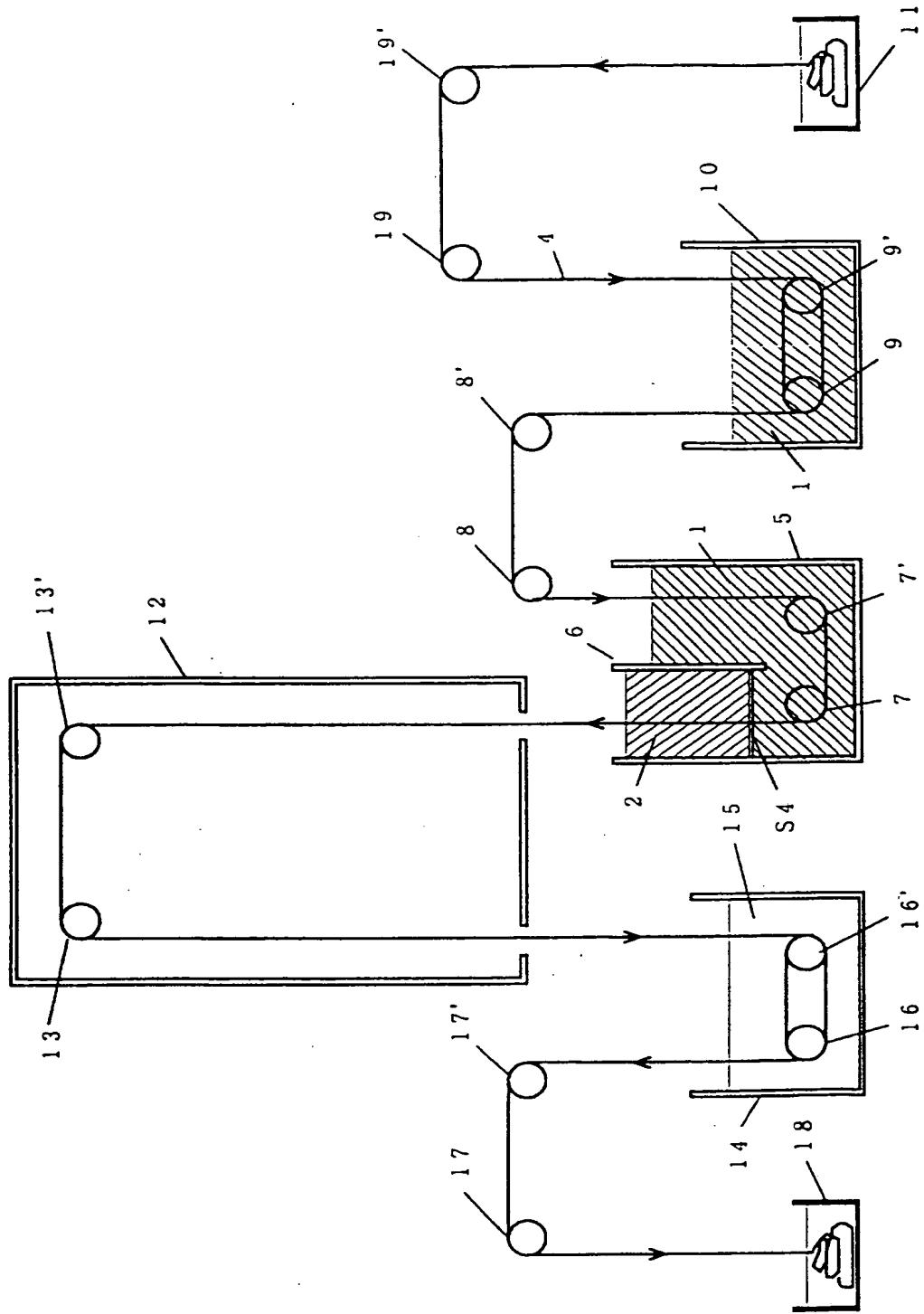


Fig. 9

THIS PAGE BLANK (USPTO)